KERNSPINRELAXATION FLÜSSIGER IN PB - UND BI PB - LEGIERUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT VON TEMPERATUR UND KONZENTRATION

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

RAINER J. BRANDENBURG

aus Berlin

1978

KERNSPINRELAXATION FLÜSSIGER IN PB - UND BI PB - LEGIERUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT VON TEMPERATUR UND KONZENTRATION

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

RAINER J. BRANDENBURG

aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. K. D. Kramer
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Gabriel
Tag der letzten mündlichen Prüfung: 24. Mai 1978

Inhalt :

1 Einleitung

2 Theoretischer Teil
2.1 Magnetische Relaxation
2.2 Elektrische Relaxation
2.3 Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit

3 Experimenteller Teil
3.1 Meßmethode
3.2 Versuchsaufbau
3.3 Probenherstellung
3.4 Meßergebnisse

4 Auswertung
4.1 Schmelztemperatur und Knight - Shift
4.2 Relaxationsraten
4.3 Diskussion

5 Zusammenfassung

6 Literaturverzeichnis

Anhang

Formeln zur Methode der kleinsten Abweichungsquadrate
Programm AUSLEG 1
Programm AUSLEG 2

1 Einleitung

Eine der wenigen Möglichkeiten zum Studium der Struktur flüssiger Metalle sind neben Neutronenstreu - Experimenten Messungen der Kernspinrelaxation mit den Methoden der Gestörten Winkelkorrelationen nach Kernanregung oder der Hochfrequenz - Impulsspektroskopie. Insbesondere der elektrisch - quadrupolare Anteil der Relaxationsrate erlaubt Rückschlüsse auf die elektronische und ionische Struktur sowie auf die Teilchenbewegung. Messungen an flüssigen Legierungen sind besonders interessant, da ihre quadrupolare Relaxationsrate wesentlich größer sein kann, als die reiner flüssiger Metalle.

Zur Auswertung der elektrisch - quadrupolaren Rate sehen wir uns vor derselben Schwierigkeit wie bei der Auswertung von Knight - Shift - oder Suszeptibilitätsmessungen : die übrigen mitgemessenen Summanden müssen abgetrennt werden. In unserem Falle ist die Abtrennung der magnetisch - dipolaren Relaxationsrate dann leicht möglich, wenn sie vernachlässigbar klein ist, oder wenn die untersuchten Kerne in zwei Isotopen vorliegen, für die die magnetischen Dipolmomente und die elektrischen Quadrupolmomente bekannt sind (" isotopic separation ") .

Bei den untersuchten Systemen Indium - Blei und Wismuth - Blei sind beide Verfahren nicht anwendbar. Daher wird in der vorliegenden Arbeit der magnetische Anteil über die Korringa - Relation durch die konzentrations - und temperaturabhängige Knight - Shift ausgedrückt und damit auf die quadrupolare Rate geschlossen. Um hinreichend genaue Ergebnisse zu erhalten, sind wiederholte Messungen bei vielen Temperaturen und Konzentrationen erforderlich. Dazu wird ein kommerzielles Impulsspektrometer verwendet, das mit einem Rechner gesteuert wird, der gleich nach der Messung die Relaxationszeit bestimmen und eine Fourier - Transformation durchführen kann.

Die Auswertung der Meßergebnisse gestattet eine Überprüfung verschiedener theoretischer Ansätze für die Temperaturabhängigkeit der quadrupolaren Rate.

2 Theoretischer Teil

Neben Messungen der Suszeptibilität und der Knight - Shift ist auch die Untersuchung der longitudinalen Kernspin - Relaxation geeignet, um Informationen über die Wechselwirkung eines Kerns mit seiner Umgebung zu gewinnen. In flüssigen Metallen sind damit Rückschlüsse auf die Teilchenbewegung möglich, wenn es gelingt, die Relaxationsrate durch temperatur - und konzentrationsabhängige Parameter der Teilchenbewegung auszudrücken.

Bei der hier angewandten Meßmethode werden durch hochfrequente magnetische Impulse Dipolübergänge zwischen den Zeeman - Niveaus induziert, die durch den Hamilton - Operator

$$(1) \qquad \mathbf{H}_o = -\gamma_n \bar{h}\, \underline{\mathbf{I}} \cdot \underline{B}_o$$

gegeben sind. Dabei sind γ_n das gyromagnetische Verhältnis des Kerns, $\underline{\mathbf{I}}$ der Kernspin - Vektoroperator und $\underline{B}_o$ das äußere Magnetgleichfeld. Im Gesamt - Hamilton - Operator

$$(2) \qquad \mathbf{H}(t) = \mathbf{H}_o + \mathbf{H}_m(t) + \mathbf{H}_e(t)$$

treten zusätzlich zeitabhängige magnetische und elektrische Störterme auf, die eine Verkürzung der Lebensdauern der Spinzustände, also eine Relaxation bewirken. Der magnetische Term bewirkt ausserdem eine Verschiebung der Energieeigenwerte und damit der Resonanzfrequenz. Der mit der Korringa - Relation gegebene Zusammenhang zwischen der magnetischen Relaxationsrate und der Knight - Shift ermöglicht die Aufteilung der Relaxationsrate in den magnetischen und den elektrischen Anteil. Diese nicht voll befriedigende Art der Aufteilung ist nötig, da die Sondenkerne Indium und Wismuth nicht in genügender Konzentration verschiedene magnetische Isotope besitzen.

2.1 Magnetische Relaxation

Nach Abragam (/1/) erzeugen Elektronen am Ort $\underline{R}_i$ eines Kerns das magnetische Feld

$$(3) \qquad \underline{B}_e(\underline{R}_i) = -\frac{\mu_o}{4\pi}\mu_B \sum_e \Big[\frac{(\underline{r}_e - \underline{R}_i) \times \underline{p}_e}{\bar{h}\, |\underline{r}_e - \underline{R}_i|^3} - \frac{\underline{s}_e}{|\underline{r}_e - \underline{R}_i|^3} + 3\frac{(\underline{r}_e - \underline{R}_i)(\underline{s}_e \cdot (\underline{r}_e - \underline{R}_i))}{|\underline{r}_e - \underline{R}_i|^5} + \frac{8\pi}{3}\underline{s}_e\, \delta(\underline{r}_e - \underline{R}_i) \Big] .$$

Dabei sind $\underline{r}_e$, $\underline{s}_e$ und $\underline{p}_e$ Ort, Spin und Impuls des Elektrons. Der erste Term beschreibt die Wirkung der Elektronenbahnströme,

die beiden folgenden die Wirkung der Elektronenspins außerhalb des Kerns. Der letzte Term (" Fermi - Kontakt - Term ") drückt das Ergebnis der Integration der Elektronenspin - Verteilung über das Kernvolumen aus. In Nichtübergangs - Metallen mit Leitungselektronen von s - Charakter liefert nur der Fermi - Kontakt - Term einen Beitrag zur Wechselwirkung, da eine abgeschlossene Elektronenschale kein magnetisches Moment besitzt. Vernachlässigt man die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, dann erzeugen die Leitungselektronen am Kernort im äußeren Magnetgleichfeld $\underline{B}_o$ ein Zusatzfeld der Stärke

$$(4) \qquad \underline{\Delta B} = \frac{8\pi}{3} \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F} \chi_e^s \underline{B}_o \quad .$$

Hier ist χ_e^s die volumenbezogene Suszeptibilität der Leitungselektronen, und $u_k(0)$ ist der Wert der Blochfunktion am Kernort. Der statische Anteil dieses Zusatzfeldes bewirkt die Knight - Shift

$$(5) \qquad S = \frac{| \overline{\underline{\Delta B}}^t |}{| \underline{\Delta B}_o |} \quad .$$

Der fluktuierende Anteil des Zusatzfeldes liefert einen Beitrag zur Relaxation, der sich aus der Übergangswahrscheinlichkeit des Systems vom Zustand $|m, k, s\rangle$ in den Zustand $|m',k',s'\rangle$ und der durch die Fermi - Funktion

$$(6) \qquad n(E) = [\exp(\frac{E-E_F}{kT}) + 1\ ]^{-1}$$

gegebenen Besetzungswahrscheinlichkeiten berechnen läßt. Für die longitudinale Relaxationsrate ergibt sich

$$(7) \qquad R_m = \frac{8}{9} h [h \gamma_e \gamma_n \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F} \rho(E_F)]^2 k T \quad .$$

Dabei ist $\rho(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermioberfläche. Zusammen mit dem Ausdruck (4) für die Knight - Shift erhält man, wenn man für die Suszeptibilität der Leitungselektronen den Wert für ein freies Elektronengas benutzt, die Korringa - Relation

$$(8) \qquad R_m = A_o S^2 T$$

$$\text{mit } A_o = \frac{4\pi k}{\hbar} \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right)^2 \quad .$$

Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander läßt sich nach Narath (/2/) durch einen Korrekturfaktor $K < 1$ berücksichtigen:

$$(9) \qquad R_m = A_o S^2 T K \quad .$$

Die folgende Tabelle enthält die notwendigen Daten zur Abschätzung der Größenordnung von R_m :

Größe	Einheit	Indium	Wismuth
S (T = 522 K)	1	0.00793	0.01373
$\gamma_n / 2\pi$	MHz T^{-1}	9.328	6.840
$\gamma_e / 2\pi$	MHz T^{-1}	28036	28036
A_o	K^{-1} ms^{-1}	182.35	98.08
K	1	0.75	0.75
R_m (T = 400 K)	ms^{-1}	3.44	5.55
R_m (T = 600 K)	ms^{-1}	5.16	8.32

Ein weiterer Beitrag zur magnetischen Relaxation entsteht durch die Kerndipol - Kerndipol - Wechselwirkung. Unter der Annahme einer rein translatorischen Diffusion der Metallionen gilt für die Relaxationsrate nach Kramer (/3/) :

$$(10) \qquad R_m^* = \frac{18}{5} \mu_o^2 \gamma_n^4 \hbar^2 \frac{N_n \tau_c}{d^3} [\, f(\omega_n \tau_c) + 4 f(2\omega_n \tau_c) \,]$$

$$\text{mit } f(x) = \frac{2}{x^5} \{ e^{-x} [(1 + 2x + \frac{x^2}{2}) \cos x + (\frac{x^2}{2} - 1) \sin x] + \frac{x^2}{2} - 1 \}$$

$$\text{und } x = \sqrt{5\, \omega_n \tau_c} \quad .$$

Hier bedeuten N_n die Teilchenzahldichte, d den Atomdurchmesser und τ_c die Autokorrelationszeit. Diese läßt sich durch die für beide Metalle bekannten Größen d und die Diffusionskonstante D ausdrücken :

$$(11) \qquad \tau_c = \frac{d^2}{5D} \quad .$$

Die notwendigen Daten zur Abschätzung der Größenordnung von R_m^* für $\omega_n = 10^8\ s^{-1}$ gibt die folgende Tabelle :

Größe	Einheit	Indium	Wismuth
$\gamma_n / 2\pi$	MHz T^{-1}	9.328	6.840
N_n	10^{22} cm^{-3}	3.76	3.06
d	10^{-8} cm	2.9	3.3
D (T = 500 K)	10^{-5} cm^2 s^{-1}	2.2	0.9
τ_c (T = 500 K)	10^{-12} s	7.6	24
R_m^* (T = 500 K)	ms^{-1}	$17\ 10^{-6}$	$8\ 10^{-6}$

Für die hier untersuchten Substanzen ist der Beitrag der Kerndipol - Kerndipol - Wechselwirkung also unwesentlich.

2.2 Elektrische Relaxation

Die elektrische Wechselwirkungsenergie zwischen einem Kern und seiner Umgebung läßt sich klassisch durch die Ladungsdichte $\rho(\underline{r})$ des Kernes und das Potential $V(\underline{r})$ ausdrücken:

$$W_e = \int \rho(\underline{r})\, V(\underline{r})\, d^3\underline{r} \quad . \tag{12}$$

In der Multipolentwicklung dieses Ausdrucks

$$W_e = V(\underline{0}) \int \rho(\underline{r})\, d^3\underline{r} + \sum_{\alpha} V_{\alpha} \int \underline{r}_{\alpha}\, \rho(\underline{r})\, d^3\underline{r} + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} \int r_{\alpha} r_{\beta}\, \rho(\underline{r})\, d^3\underline{r} + \ldots \tag{13}$$

verschwindet der erste Term bei geeigneter Wahl des Energie-Nullpunktes, der zweite bei geeigneter Wahl des Koordinaten-Ursprungs. Der dritte Term ist der quadrupolare Term. Bei Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung erhält man als Hamilton-Operator der elektrischen Wechselwirkung

$$\mathcal{H}_e = \frac{1}{2!} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta}\, \mathcal{Q}_{\alpha\beta} \tag{14}$$

$$\text{mit} \quad \mathcal{Q}_{\alpha\beta} = \int (3 r_{\alpha} r_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} r^2)\, \rho(\underline{r})\, d^3\underline{r}$$

$$\text{und} \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad .$$

Für die Ladungsdichte des Kerns kann man eine Summe von Deltafunktionen ansetzen:

$$\rho(\underline{r}) = e \sum_{p} \delta(\underline{r} - \underline{r}_p) \quad , \tag{15}$$

wobei über alle alle Protonen p zu summieren ist. Mit Hilfe der Substitution $\mathbf{r}_{\pm} = \mathbf{r}_x \pm i\, \mathbf{r}_y$ läßt sich der Hamilton-Operator auf eine Summe von fünf Termen reduzieren:

$$\mathcal{H}_e = \sum_{m=-2}^{+2} V^{(m)}\, \mathcal{Q}^{(-m)} \tag{16}$$

mit $V^{(0)} = \frac{1}{2} V_{zz}$, $\quad \mathcal{Q}^{(0)} = \frac{3}{2} \sum_p \int (3 r_z^2 - r^2)\, \rho(\underline{r})\, d^3\underline{r}$,

$V^{(\pm 1)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (V_{xz} \pm i\, V_{yz})$, $\quad \mathcal{Q}^{(\pm 1)} = \frac{3}{2\sqrt{6}} \sum_p \int r_{\pm}\, r_z\, \rho(\underline{r})\, d^3\underline{r}$,

$V^{(\pm 2)} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - 2i V_{xy} - V_{yy})$, $\quad \mathcal{Q}^{(\pm 2)} = \frac{3}{4\sqrt{6}} \sum_p \int r_{\pm}^2\, \rho(\underline{r})\, d^3\underline{r}$.

Das Wigner-Eckart-Theorem sichert, daß man den benutzten Operator $\mathcal{Q}$ ersetzen kann durch

$$
\begin{aligned}
Q^{(0)} &= b \quad (3I_z^2 - I(I+1)) \,, \\
(17) \qquad Q^{(\pm 1)} &= \frac{b}{2}\sqrt{6}\,(I_\pm I_z + I_z I_\pm) \,, \\
Q^{(\pm 2)} &= \frac{b}{2}\sqrt{6}\quad I_\pm^2 \,, \qquad b = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \,.
\end{aligned}
$$

In dieser Schreibweise enthält der Operator Q die Kerneigenschaften und die Koordinaten - Funktionen $V^{(m)}(\underline{r}(t))$ die von der Umgebung hervorgerufenen Schwankungen des elektrischen Feldgradienten am Kernort. Eine zeitabhängige Störungsrechnung erster Ordnung ergibt, daß sich die quadrupolare Relaxationsrate R_e über die Korrelations - Funktionen

$$
(18) \qquad K_{mm'}(\tau) = \langle\, V^{(m)}(\underline{r}(t-\tau))\; V^{(-m')}(\underline{r}(t)) \,\rangle_t
$$

und die Spektraldichte - Funktionen

$$
(19) \qquad J_{2m}(\omega) = \int \exp(-i\omega\tau)\; K_{mm}(\tau)\; d\tau
$$

durch die Koordinaten - Funktionen $V^{(m)}(\underline{r}(t))$ ausdrücken läßt:

$$
(20) \qquad R_e = \frac{3}{20}\,\frac{2I+3}{I^2(2I-1)}\,\left(\frac{eQ}{\hbar}\right)^2 \sum_{m=-2}^{+2} J_{2m}(0) \,.
$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß $K_{mm'}(\tau) \equiv 0$ ist für $m \neq m'$ und daß $J_{2m}(0) = J_{2m}(\omega_n) = J_{2m}(2\omega_n)$ gilt (" extreme narrowing approximation ").

Es muß nun der Zusammenhang zwischen der Teilchenbewegung und den Funktionen $J_{2m}(\omega)$ bzw. ihren Fourier - Transformierten $K_{mm}(\tau)$ gefunden werden. Dazu sind zunächst Annahmen über das Potential erforderlich. Bezeichnet $v(\underline{r})$ das Potential am Ursprung, hervorgerufen durch ein Ion am Ort $\underline{r}$, so läßt sich das resultierende Potential als Summe der Ionen - Potentiale, modifiziert durch Sternheimer - Antishieldingfaktor (/11/) schreiben:

$$
(21) \qquad V = (1 - \gamma_\infty) \sum_\lambda v(\underline{r}_\lambda) \,,
$$

wobei über alle Ionen zu summieren ist. Ist $v(\underline{r})$ ein Zentral-Potential, so gehen in die Koordinatenfunktionen in (16) nur die Komponenten zweiter Ordnung der Entwicklung des Ionenpotentials $v(\underline{r})$ nach Kugelflächen - Funktionen ein:

$$
(22) \qquad V^{(m)} = (1 - \gamma_\infty) \sum_\lambda u_m(\underline{r}_\lambda)
$$

$$
\text{mit} \quad u_m(\underline{r}) = \left(\frac{4\pi}{45}\right)^{1/2} v_2(r)\; Y_{2m}(\Omega) \,,
$$

$$
\text{wobei} \quad v_2(r) = r\,\frac{d}{dr}\left(\frac{1}{r}\,\frac{d}{dr}\,v(r)\right) \quad \text{ist} \,.
$$

Sholl (/5/) drückt die Autokorrelations - Funktionen durch Ionenverteilungs - Funktionen aus :

$$(23) \qquad K_{mm}(\tau) = \iint u_m(\underline{r}_o)\; u_{-m}(\underline{r}_1)\; P(\underline{r}_o,\underline{r}_1,\tau)\; d^3\underline{r}_o\; d^3\underline{r}_1 \; .$$

Hier ist $P(\underline{r}_o,\underline{r}_1,\tau)\; d^3\underline{r}_o\; d^3\underline{r}_1$ die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit $t = 0$ in $d^3\underline{r}_o$ um $\underline{r}_o$ und zur Zeit $t = \tau$ in $d^3\underline{r}_1$ um $\underline{r}_1$ ein Ion zu finden, wenn am Ursprung ein Ion gegeben ist. Diese Wahrscheinlichkeit teilt Sholl in eine Paar - und eine Tripel - Wahrscheinlichkeit :

$$(24) \quad P(\underline{r}_o,\underline{r}_1,\tau) = g(r_o)\,\rho\,P_1(\underline{r}_o,\underline{r}_1,\tau) + \int \rho_3(\underline{r}_o,\underline{r}_2)P_1(\underline{r}_2,\underline{r}_1,\tau)\; d^3\underline{r}_2 \; .$$

Hier ist ρ die Dichte des flüssigen Metalls, $g(r)$ die radiale Verteilungsfunktion, $P_1(\underline{r}_o,\underline{r}_1,\tau)\; d^3\underline{r}_o\; d^3\underline{r}_1$ die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit $t = 0$ in $d^3\underline{r}_o$ um $\underline{r}_o$ ein Ion zu finden und zur Zeit $t = \tau$ d a s s e l b e Ion in $d^3\underline{r}_1$ um $\underline{r}_1$. $\rho_3(\underline{r}_o,\underline{r}_2)$ ist die Dreiteilchen - Korrelationsfunktion. Mit dem Superpositions - Ansatz für die Dreiteilchen - Korrelationsfunktion und einem Diffusions - Ansatz nach Oppenheim und Bloom (/6/) für $P_1(\underline{r}_o,\underline{r}_1,\tau)$ findet er nach einer längeren Rechnung für die Relaxationsrate eines reinen flüssigen Metalls

$$(25) \qquad R_e = B_o(\; I_1 + I_2 \;)$$

$$\text{mit} \quad B_o = \frac{\pi}{75}\,\frac{2I+3}{I^2(2I-1)}\,\left[(1-\gamma_\infty)\,\frac{eQ}{\hbar}\right]^2 \; .$$

Hier bedeuten I_1 und I_2 das Zwei - bzw. Dreiteilchen - Integral

$$(26) \quad I_1 = \frac{a}{D}\int_o^\infty v_2(r)\; G(r)\; dr \qquad \text{und}$$

$$I_2 = \frac{2\pi\rho^2}{D}\int_o^\infty v_2(r)g(r)r^2dr\int_o^\infty G(r_2)dr_2\int_{-1}^{+1} g(r^2+r_2^2-2rr_2\,x)\; P_2(x)\; dx \; ;$$

dabei ist $P_2(x)$ das Legendre - Polynom und

$$G(r) = \frac{1}{r}\,g^{1/2}(r)\left[\int_o^r v_2(r_1)g^{1/2}(r_1)\,r_1^4\,dr_1 + r^5\int_o^\infty \frac{v_2(r_1)}{r_1}\,g^{1/2}(r_1)\,dr_1\right] .$$

Warren (/7/) und Gabriel (/8/) drücken die Spektraldichten durch die Van Hove - Streufunktion aus :

$$(27) \qquad J_{2m}(\omega) = (1-\gamma_\infty)^2\,\frac{\rho}{(2\pi)^3}\int |u_m(\underline{k})|^2\; S(\underline{k},\omega)\; d^3\underline{k} \; .$$

Durch die Vineyard - Näherung (/9/) führen sie die Van Hove - Funktion auf das Produkt aus ihrem Selbst - Anteil $S_s(\underline{k},\omega)$ und der statischen Interferenz - Funktion $a(k)$ zurück und erhalten damit für die Relaxationsrate unmittelbar das Ergebnis (25), wobei jetzt die beiden Integrale lauten :

(28) $$I_1 = \frac{225}{2(2\pi)^4} \int S_s(\underline{k},0)\ |u_m(\underline{k})|^2\ d^3\underline{k}$$

und $$I_2 = \frac{225}{2(2\pi)^4} \int S_s(\underline{k},0)\ |u_m(\underline{k})|^2\ (1-a(k))\ d^3\underline{k}\ .$$

Mit dem Diffusions - Ansatz für den Selbst - Teil der Streufunktion

(29) $$S_s(\underline{k},\omega) = \frac{1}{\pi}\ \frac{Dk^4}{\omega^2 + D^2k^4}$$

wird die Relaxationsrate wie in (25) indirekt proportional zur Diffusionskonstanten. In der Schreibweise (28) wird deutlich, daß $I_2 \approx -I_1$ gilt, wie auch Claridge (/10/) aus seinen Messungen schließt.

Zur Verallgemeinerung der Sholl'schen Theorie auf binäre Legierungen flüssiger Metalle nimmt Claridge (/10/) an, daß die Verteilungs - Funktionen von der Zusammensetzung unabhängig sind und daß sich die elektrischen Feldgradienten der Ionen der Typen A und B nur um einen konstanten Faktor α voneinander unterscheiden. Damit erhält er für die Integrale

(30) $$I_{1B} = \alpha^2\ I_{1A} \quad \text{und}$$

$$I_{2BB} = \alpha\ I_{2AB} = \alpha\ I_{2BA} = \alpha^2\ I_{2AA}$$

und für die Relaxationsrate

(31) $$R_e = B_o\ [\ c\ I_1 + (1-c)\alpha^2 I_1 + c^2 I_2 + 2c(1-c)\alpha I_2 + (1-c)^2\alpha^2 I_2\ ]\ ,$$

wobei hier statt I_{1A} kurz I_1 und statt I_{2AA} kurz I_2 geschrieben ist; c ist der Anteil der A - Ionen bezogen auf die Gesamt - Teilchenzahl der Legierung ($0 \leq c \leq 1$) .

Gabriel (/8/) führt für binäre Legierungen die partiellen Interferenzfunktionen a_{AA}, a_{AB} und a_{BB} ein und erhält für die Spektraldichte

(32) $$J(0) = \frac{(1-\gamma_\infty)^2}{(2\pi)^3}\ \rho \int [\ c|u_A|^2 a_{AA} + (1-c)|u_B|^2 a_{BB} + 2c(1-c)|u_A u_B|(a_{AB}-1)\ ]\ S_s(\underline{k},0)\ d^3\underline{k}\ .$$

Quitmann (/12/) vereinfacht diesen Ausdruck durch Einführung der mittleren Interferenzfunktion

(33) $$\bar{a}(k) = \frac{c^2|u_A|^2 a_{AA} + (1-c)^2|u_B|^2 a_{BB} + c(1-c)|u_A u_B| a_{AB}}{c^2|u_A|^2 + (1-c)^2|u_B|^2 + c(1-c)|u_A u_B|}$$

und erhält

$$(34) \qquad J(0) = \frac{(1-\gamma_\infty)^2}{(2\pi)^3}\,\rho \int [\,|u_{coh}|^2\,\bar{a}(k) + |u_{inc}|^2\,]\,S_s(\underline{k},0)\,d^3\underline{k}\,,$$

$$\text{mit } u_{coh} = c\,u_A + (1-c)\,u_B = \langle u \rangle$$

$$\text{und } u_{inc} = \sqrt{c(1-c)}\,(u_A - u_B) = \sqrt{\langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2}\,,$$

in Anlehnung an die Theorie der Neutronenstreuung an zwei Kernarten mit unterschiedlichen Streulängen. Damit zerfällt die elektrische Relaxationsrate in eine Summe eines kohärenten und eines inkohärenten Beitrages :

$$(35) \qquad R_{e,coh} = B_o\,[\,c + \alpha(1-c)\,]^2\,(I_1 + I_2)$$

$$\text{und} \qquad R_{e,inc} = B_o\,c(1-c)\,(1-\alpha)^2\,I_1\,.$$

Dabei sind I_1 und I_2 die in (28) definierten Integrale, wobei statt $a(k)$ die mittlere Interferenz - Funktion $\bar{a}(k)$ einzusetzen ist.

Für gleiche Ionenpotentiale, d.h. $\alpha = 1$, wird $R_{e,inc} = 0$. Je verschiedener die Ionenpotentiale der Legierungspartner, d.h. je mehr sich die Größe α vom Wert 1 unterscheidet, desto größer wird der inkohärente Anteil. Für sehr unterschiedliche Ionenpotentiale wird $R_{e,coh} \ll R_{e,inc}$, da $I_2 \approx -I_1$ gilt.

Daß auch andere elektrische Wechselwirkungen zur Relaxation beitragen können, zeigen die Überlegungen anderer Autoren: Mitchell (/23/) berücksichtigte die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit Nicht - s - Elektronen und findet daraus eine Proportionalität des Beitrags zur elektrischen Rate zu T . Da die so berechneten Raten vernachlässigbar klein sind, werden wir sie auch im Vergleich zu den von uns gemessenen Werten nicht berücksichtigen. Warren und Wernick (/24/) stellen Überlegungen über einen Beitrag zur elektrischen Relaxation verursacht durch ionische Schwingungszustände an. Sie extrapolieren dabei das bekannte Verhalten in Festkörpern mit der daraus folgenden Proportionalität der Rate zu T^2 bis in den Bereich der Flüssigkeit. Eine solche Abhängigkeit ließ sich durch die Auswertung unserer Meßergebnisse nicht bestätigen.

2.3 Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit

Für die Gesamtrelaxationsrate flüssiger Nichtübergangs - Metall-legierungen sind nach den vorhergehenden Überlegungen nur der Fermi - Kontaktterm der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung und die elektrisch - quadrupolare Wechselwirkung nach (35) zu berücksichtigen. Alle anderen bekannten Wechselwirkungen liefern Beiträge, die dagegen vernachlässigt werden dürfen. Mit den Ergebnissen (9) und (35) erhält man für die Gesamtrelaxationsrate

$$(36) \quad R = A_o S^2 T K + B_o[(c+\alpha(1-c))^2(I_1+I_2) + c(1-c)(1-\alpha)^2 I_1] \; .$$

Im magnetischen Anteil steckt in der Knight - Shift S eine Konzentrationsabhängigkeit, die sich experimentell bestimmen läßt. Für den Korrekturfaktor K setzen wir in Übereinstimmung mit Dickson (/13/) den Wert 0.75 für alle betrachteten Temperaturen und Konzentrationen.

Die Integrale I_1 und I_2 sind nach Definition nicht konzentrationsabhängig, sie sind aber sicher temperaturabhängig. Nimmt man an, daß ihre Temperaturabhängigkeit nach (26) durch D^{-1} gegeben ist, dann müßte R_e für alle Konzentrationen die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Dies ist jedoch nicht richtig, wie ein Vergleich der Relaxationsratenmessungen von Warren (/14/), Claridge (/15/), Kerlin (/16/), Cartledge (/17/) und Quitmann (/12/) mit den Diffusionskonstantenmessungen von Nachtrieb (/18/) zeigt. Vielmehr ist die Temperaturabhängigkeit von R_e in reinen Metallen wesentlich schwächer als die von D^{-1}, während im Bereich $c \approx 0.5$ R_e und D^{-1} proportional sind. Da für reine Metalle der inkohärente Anteil nach Definition verschwindet, kann damit I_1+I_2 nur schwach temperaturabhängig sein, während I_1 zu D^{-1} proportional ist, wie auch Claridge (/15/) für einige andere Systeme feststellt, Die Auswertung der Meßergebnisse wird darüber weiteren Aufschluß geben.

Zur bequemeren Auswertung untersuchen wir hier noch genauer die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten.

Die Messungen von Nachtrieb (/18/) und Eriksson (/19/) zeigen, daß sich die Diffusionskonstante der hier interessierenden Metalle im untersuchten Temperaturbereich gleich gut durch den Arrhenius - Ansatz

$$(37) \qquad D(T) = D^* \exp(-T^*/T)$$

wie durch einen linearen Ansatz

(38) $$D(T) = C_o(T - T_o)$$

darstellen lassen. Eine Analyse der Werte zeigte, daß zwischen T_o und dem in unseren Kapillaren gemessenen Schmelzpunkt T_m die Beziehung

(39a) $$T_o = (0.72 \pm 0.03)\, T_m$$

besteht und daß der Proportionalitätsfaktor C_o für alle hier untersuchten Metalle praktisch den gleichen Wert

(39b) $$C_o = 1.2\ 10^{-7}\ cm^2\ K^{-1}\ s^{-1}$$

besitzt. Wir nehmen daher an, daß die Beziehung (38) auch für die untersuchten Legierungen gilt, wobei nur T_o nach Gl.(39) über T_m von der Konzentration abhängt:

(40) $$D(c,T) = C_o(T - 0.72\ T_m(c)) \quad .$$

Da die Schmelzpunkte leicht meßbar sind (siehe Experimenteller Teil), lassen sich damit alle benötigten Werte für D bestimmen.

Für die Gesamtrelaxationsrate erhalten wir

(41) $$R(c,T) = A_o S^2 TK + p_1[c + \alpha(1-c)]^2 f(D) + p_3 c(1-c)/D \quad .$$

Hierin sind A_o und K bekannte Konstanten, S(c) läßt sich experimentell bestimmen, ebenso $T_m(c)$, das nach (40) für D(c,T) benötigt wird, und f(D) ist eine Funktion, die schwächer als D^{-1} von T abhängt. Die Größen p_1, p_3 und α sind noch unbekannte Konstanten, mit

(42a) $$p_1 = B_o (I_1 + I_2)\ f^{-1}(D)$$

und $$p_3 = B_o I_1 D (1 - \alpha)^2 \quad .$$

Mit der Substitution

(42b) $$p_2 = 2 p_1 (\alpha - 1)$$

ergibt sich daraus

(43) $$R(c,T) = A_o S^2 TK + p_1\left[1 + \frac{p_2}{2p_1}(1-c)\right]^2 f(D) + p_3 c(1-c)/D \quad .$$

Nimmt man an, daß sich die elektrischen Feldgradienten der Legierungspartner nur wenig voneinander unterscheiden, d.h. $\alpha \approx 1$, so wird $p_2 \ll p_1$, und damit vereinfacht sich (43) zu

(44) $$R(c,T) = A_o S^2 TK + [p_1 + p_2(1-c)]\, f(D) + p_3 c(1-c)/D \quad .$$

Die Ausdrücke (43) und (44) sind die Grundlage für die Auswertung der Messungen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Meßmethode

Die longitudinalen Relaxationsraten der Kerne ^{115}In und ^{209}Bi in den In Pb - und Bi Pb - Legierungen sind in Abhängigkeit der Konzentration c und der Temperatur T zu messen. Um die gesuchten Parameter p_1, p_2 und p_3 aus der Gesamtheit der Messungen mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, sind sehr genaue Werte für die Gesamtrelaxationsrate R nötig: Meßfehler von 1 % für R führen zu Fehlern um 10 % für p_1, p_2 und p_3.

Dazu eignet sich die Hochfrequenz - Impulsmethode (/20/). Hierbei wird der makroskopische Magnetisierungsvektor $\underline{M}$ der Probe mit einem 180^o - Impuls invertiert und anschließend mit einem 90^o - Impuls - noch während des Relaxationsvorganges - in die Beobachtungsebene gedreht. Die unmittelbar nach dem 90^o - Impuls gemessene Magnetisierung, über dem Impulsabstand aufgetragen, gibt den Verlauf der longitudinalen Relaxation wieder. Eine Triplett - Impulsfolge oder andere, komplizierte Impulsfolgen sind in unserem Fall wegen der Kürze der Relaxationszeiten nicht anwendbar.

Die Frequenz der einzustrahlenden Impulse ergibt sich aus der Energiedifferenz der Zustände nach (1) zu $\underline{\omega}_n = -\gamma_n \underline{B}_o$. Da das Produkt aus Impulsdauer und Hochfrequenz - Amplitude festliegt, erlaubt eine hohe Amplitude eine kruze Impulsdauer und damit eine kurze Totzeit.

Zur Bestimmung der genannten Parameter nach Gl.(43) ist außerdem die Knight - Shift zu messen. Dazu ist die Resonanz - Frequenz einer nichtmetallischen Indium - bzw. Wismuth - Probe mit den Resonanz-Frequenzen der jeweiligen Legierungen zu vergleichen. Dies geschieht am bequemsten, indem man die Resonanzbedingung für die nichtmetallische Probe erfüllt, das freie Induktionssignal nach einem 90^o - Impuls phasenempfindlich gleichrichtet und anschliessend nach Fourier transformiert.

3.2 Versuchsaufbau

Der benutzte Versuchsaufbau besteht aus den folgenden Geräten:

- Eisenjoch - Magnet mit konischen Polschuhen, Maximalfeldstärke $|\underline{B}_{o,max}| = 2$ T, mit stromstabilisiertem Netzgerät, Maximalstromstärke $I_{max} = 40$ A, mit Steuereingang zur elektronischen Veränderung der Magnetfeldstärke. Elektronische Schutz-

schaltung mit Temperaturfühlern, die bei einer Überhitzung der Magnetspulen das Netzgerät automatisch abschaltet.

- Kommerzielle Impulsspektrometer - Elektronik, im Steuer- und Hochfrequenzteil abgeändert, mit Frequenzdekade, Impuls - Logik für vier Impulse, einer Hochfrequenz - Torschaltung mit Phasenschiebern für die Impulse, Senderleistungs - Verstärker, Sende- und Empfangsspule, Empfangs - Vorverstärker und Breitband - Verstärker mit phasenempfindlicher Gleichrichtung. Vierkanal - Boxcar - Integrator zur Verbesserung des Signal / Rausch - Verhältnisses und Feldstabilisierung auf die Kernspinresonanz des jeweils zu vermessenden Kernes, mit Sichtgerät.

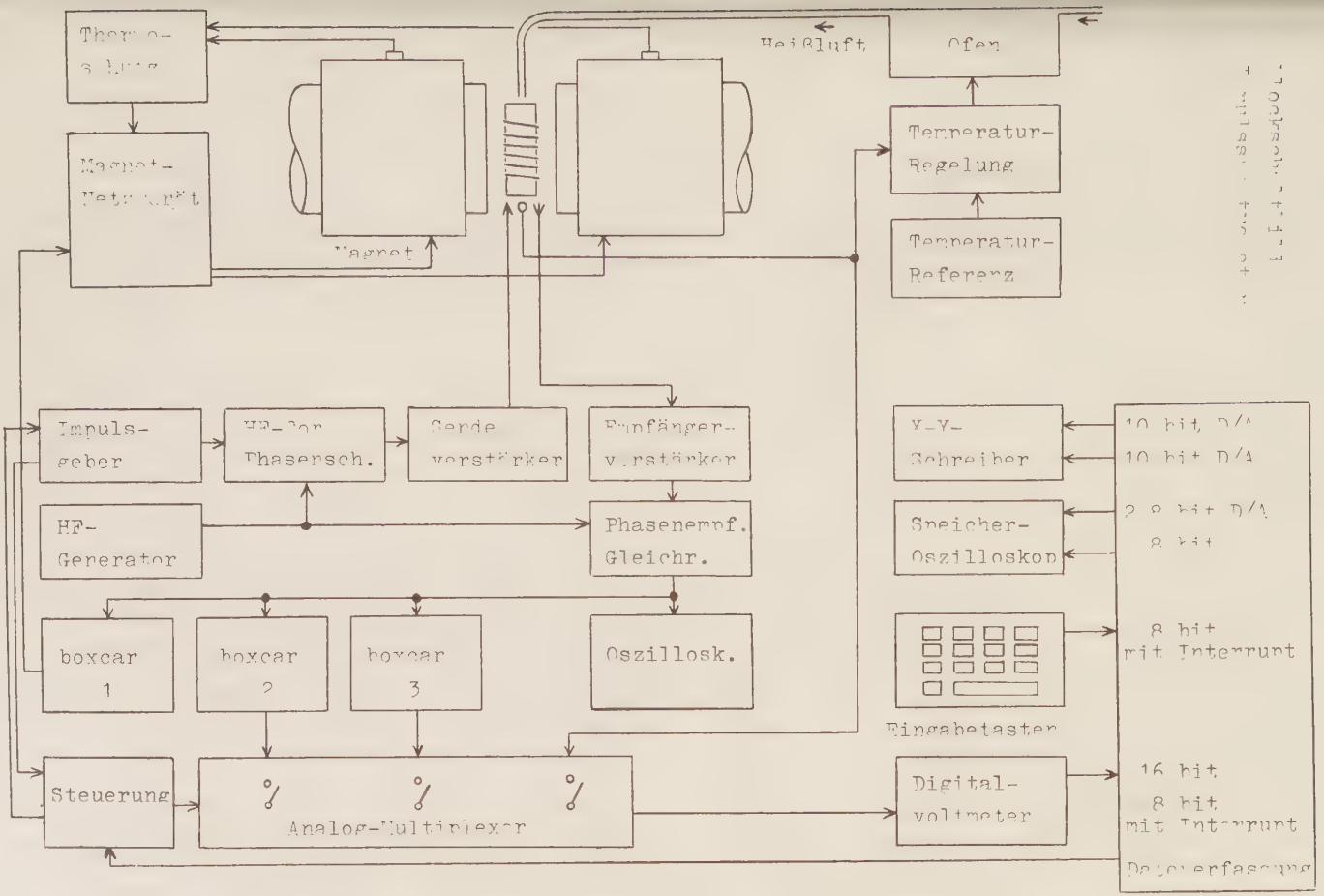
- Heißluft - Heizung für die Probe und Temperatur - Regelgerät mit Temperatur - Fühler und " Phasenanschnitt - Steuerung " . Zwei Klima geräte zur Stabilisierung der Raumtemperatur auf $\pm$ 1,5 grd.

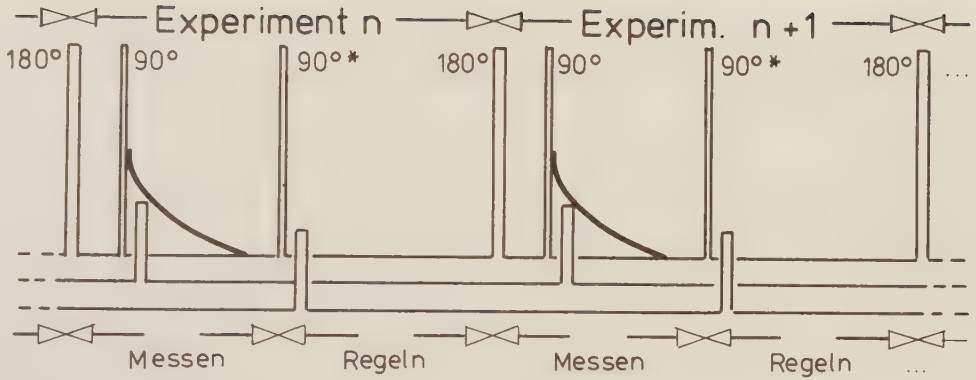
- Anschluß des Spektrometers und der Temperatur - Regelung an das hausinterne Meßwert - Erfassungs - System mit Eingabe - Tastatur, Speicher - Oszillograf, Digital - Voltmeter und X - Y - Schreiber.

Bei den Messungen wurde eine 90^o - 90^o - 180^o - 90^o - Impulsfolge angewandt. Der erste 90^o - Impuls dient der Stabilisierung der Magnetfeldstärke auf die Kernspinresonanz, der zweite 90^o - Impuls der Messung des Gleichgewichtswertes $| \underline{M}_o |$, die 180^o - 90^o - Teilfolge der Messung des Momentanwertes $| \underline{M}_z(t) |$.

Die Stabilisierung der Magnetfeldstärke, wie hier angewandt, war notwendig, da oft tagelang gemssen werden mußte und dafür die Stromstabilisierung des Magneten nicht ausreichte. Eine Feldstabilisierung mit einer Hall - Sonde bewährte sich nicht, da die verschiedenen Probentemperaturen die Hall - Sonde beeinflußten.

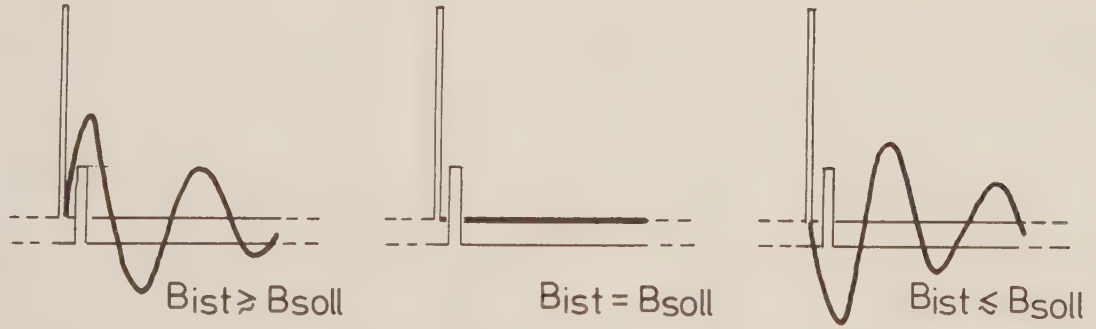
Zur Stabilisierung des Feldes auf die Kernspinresonanz wird die Hochfrequenz - Phasenlage des ersten 90^o - Impulses gegenüber der Referenzschwingung des phasenempfindlichen Gleichrichters um 90^o verschoben gewählt. Dadurch erscheint der freie Induktionsabfall nach der phasenempfindlichen Gleichrichtung als Null , wenn das Magnetgleichfeld die richtige Stärke hat, während bei einer Verstimmung der Feldstärke Interferenz - Signale auftreten. Ein Boxcar - Integrator registriert die Abweichung von Null unmittelbar nach dem Impuls und gibt diese Information phasenrichtig auf den Steuer-Eingang des Magnet - Netzgerätes.


Heißluft
Ofen
Temperatur-
Regelung
Temperatur-
Referenz
Magnet
Impuls-
geber
HF-
Generator
Phasensch.
Empfänger-
Phasenempf.
Gleichr.
boxcar
1
boxcar
2
boxcar
3
Oszillosk.
Steuerung
Analog-Multiplexer
X-Y-
Schreiber
Speicher-
Oszilloskop
Eingabetaster
Digital-
voltmeter
10 bit D/A
10 bit D/A
8 bit
mit Interrupt
16 bit
8 bit
mit Interrupt



90° * heißt:
HF-Phase um
$\frac{\pi}{2}$ verschoben

SENDEN
MESSEN
REGELN

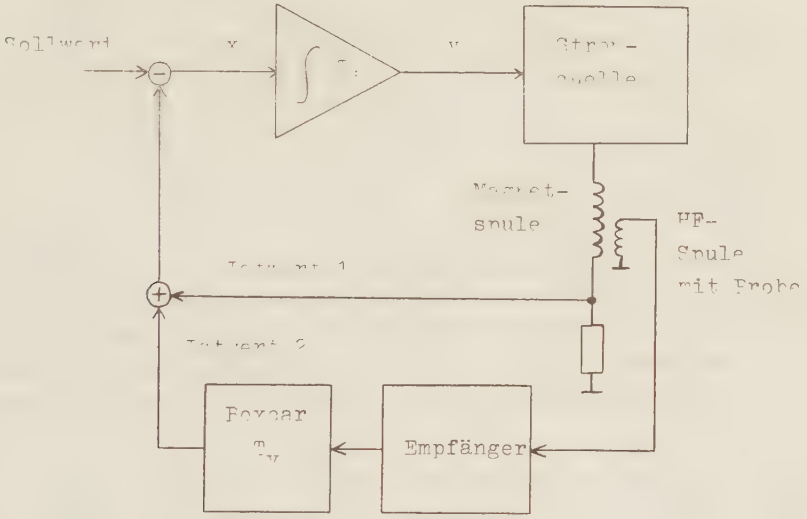


verschiedene
Regelzustände

Die Differentialgleichung dieses Integral - Reglers (/22/) lautet

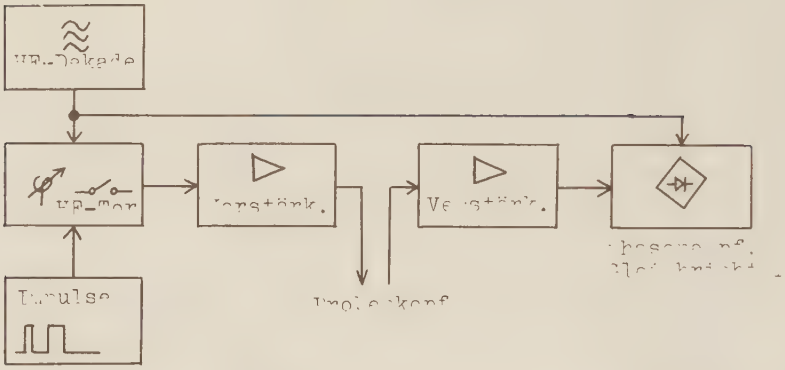
$$x = T_i T_v \ddot{y} + T_i \dot{y} \quad .$$

T_i ist hierbei die Integrationszeitkonstante, T_v die Boxcar - Zeitkonstante, y ist die Stellgröße und x die Regelabweichung.



Durch geeignete Wahl der Zeitkonstanten und der Fensterbreite des Boxcar - Integrators - abhängig von der Wiederholzeit und dem Signal / Rausch - Verhältnis - läßt sich das Regelverhalten optimieren.

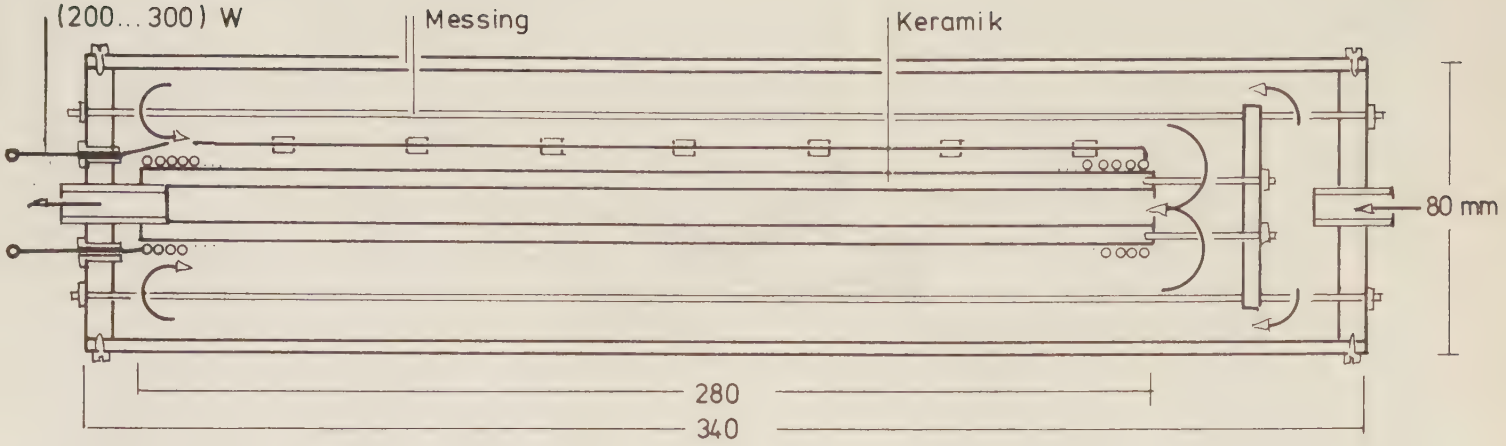
Der Hochfrequenzsender schwingt durchlaufend auf der eingestellten Frequenz im Bereich (4 ... 100)MHz. Das HF - Tor läßt, vom Impulsgeber gesteuert, kurzzeitig die Hochfrequenz zum Sender - Leistungsverstärker durch. Typische Impulslängen eines 90° - Impulses sind für die untersuchten Metalle etwa 8 µs. Die Empfindlichkeit des Empfänger - Vorverstärkers wurde durch Änderungen an der Eingangsstufe verbessert, die Totzeit durch Bedämpfung der Nachweisspule mit einer geerdeten Kurzschluß - Wicklung auf etwa 10 µs herabgesetzt. Um die Senderleistung voll nutzen zu können, wurde der eine Zuleitungsdraht der Sende / Empfangs - Spule verlegt; damit wurden die auftretenden Funkenüberschläge beseitigt.



Die Beheizung der Probe mit einem Luftstrom erforderte einen mechanischen Umbau des Probenkopfes; die Probeneinsätze wurden um 180° gedreht eingesetzt. Dadurch konnte der Weg der heißen Luft erheblich verkürzt werden. Die Korrekturspulen und - kondensatoren wurden in dem Probenkopf - Halter eigebaut und damit vor Überhitzung geschützt.

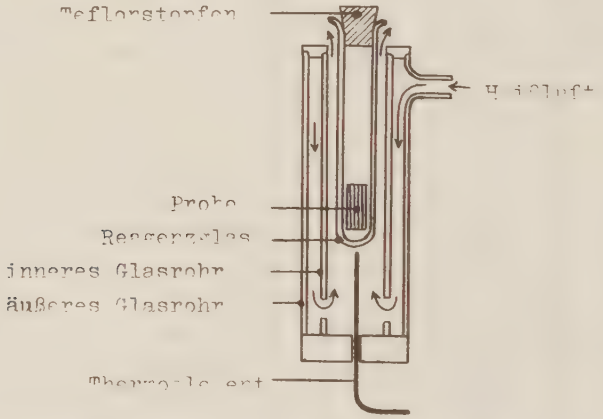
Zur Bestimmung der Relaxationsraten sind lediglich Signal - Spannungen für wenige Zeitpunkte, insbesondere unmittelbar nach dem Sendeimpuls bzw. der darauf folgenden Totzeit erforderlich. Da die Relaxationszeiten hier sehr kurz sind, kann das Experiment bereits nach etwa 1 ms wiederholt werden. Daher werden Boxcar - Integratoren benutzt, die das Signal / Rausch - Verhältnis auf Kosten der Meßdauer verbessern. Averager und Transient - Recorder wurden für die Messungen nicht benutzt, da die Meßzeiten wegen der langsamen Datenübertragung unseres Meßwert - Erfassungs - Systems um ein bis zwei Größenordnungen länger geworden wären. Außerdem wären zur Bestimmung der Differenz $| \underline{M}_0 - \underline{M}_z(t) |$ mehrere solcher Geräte notwendig gewesen.

Die Probe wird mit einem erhitzen Luftstrom temperiert. Die Luft wird unter niedrigem Druck (etwa 5 N cm^{-2}) in den Heizkörper geleitet. Er besteht aus einem äußeren und aus einem einseitig verschlossenen inneren Messingrohr. In diesem befindet sich ein Keramikrohr mit einer Konstantandraht - Wicklung als Heizelement. Die Luft wird am inneren Messingrohr vorgewärmt, bevor sie sich an der Heizwicklung und im Inneren des Keramikrohrs erhitzt. Der austretende Luftstrahl erreicht dadurch Temperaturen bis 650 K .



OFEN: $T \leq 650$ K

Ein kommerzielles Temperatur - Regelgerät mit PID - Regler versorgt die Heizwicklung mit " phasenangeschnittenem " Netzwechselstrom. Das Regelverhalten kann durch Veränderung des Proportionalbandes und der Zeitkonstanten in weiten Grenzen eingestellt werden. Der Temperaturfühler besteht aus nichtferromagnetischem Material (W/Re 3 % und W/Re 25 %). Als Temperaturreferenz diente schmelzendes Eis in einem Dewar - Gefäß. Den Sollwert der Temperatur gibt der Rechner über einen 10 bit Digital - Analog - Wandler dem Regelgerät vor. Der Temperaturfühler ist über den Analog - Multiplexer an das Digital - Voltmeter angeschlossen, um den Temperatur - Istwert messen zu können. Der Heißluftstrom wird über einen 5 cm langen flexiblen Kupferschlauch in den Glaseinsatz des Probenkopfes geführt. Hier wird die Probe in einem geschlossenen Reagenzglas erwärmt.



Kontroll - Messungen ergaben, daß der Fehler der Temperaturmessung, hervorgerufen durch den Temperatur - Gradienten innerhalb der Probe und durch den Abstand zwischen Probe und Thermo - Element, nicht größer als ± 1.5 grd ist, wenn man bei einem Wechsel der Soll - Temperatur mindestens 15 min wartet, bevor die nächste Meßreihe begonnen wird.

Um die Relaxationsraten mit genügender Genauigkeit bestimmen zu können, mußten die Messungen vielfach wiederholt werden. Dazu wurde der Meßvorgang mit Hilfe des allen Labors des Hauses zugänglichen kommerziellen Meßwert - Erfassungs - Systems automatisiert. Das Herz des Systems ist ein 32 k x 16 bit - Rechner mit Echtzeit - Betriebssystem. Über eine Interface - Karte ist eine Daten - Ringleitung angeschlossen, die die Meßwert - Erfassungs -

Stationen der Labors mit dem Rechner verbinden. Die Laborgeräte (Eingabe - Tastatur, X - Y - Schreiber, Monitor, Digital - Voltmeter, Spektrometer - Steuerung) sind an Steck - Karten der Datenerfassungs - Station angeschlossen und vom Rechner einzeln ansprechbar. Die Spektrometer - Steuerung wurde derart ergänzt, daß der Rechner folgende Spektrometerfunktionen auslösen kann (/31/) :

- Setzen des Abstandes zwischen 180^{o}- und 90^{o} - Impuls auf einen vorher festgelegten Wert,
- Start der Meßreihe
- Starten des Digital - Voltmeters und Abfragen des Meßwertes,
- Umschalten des Analog - Multiplexers,
- Vergrößern des Impuls - Abstandes um einen vorher festgelegten Betrag,
- Umschalten der Boxcar - Integratoren zwischen " Messen " und " Halten " .

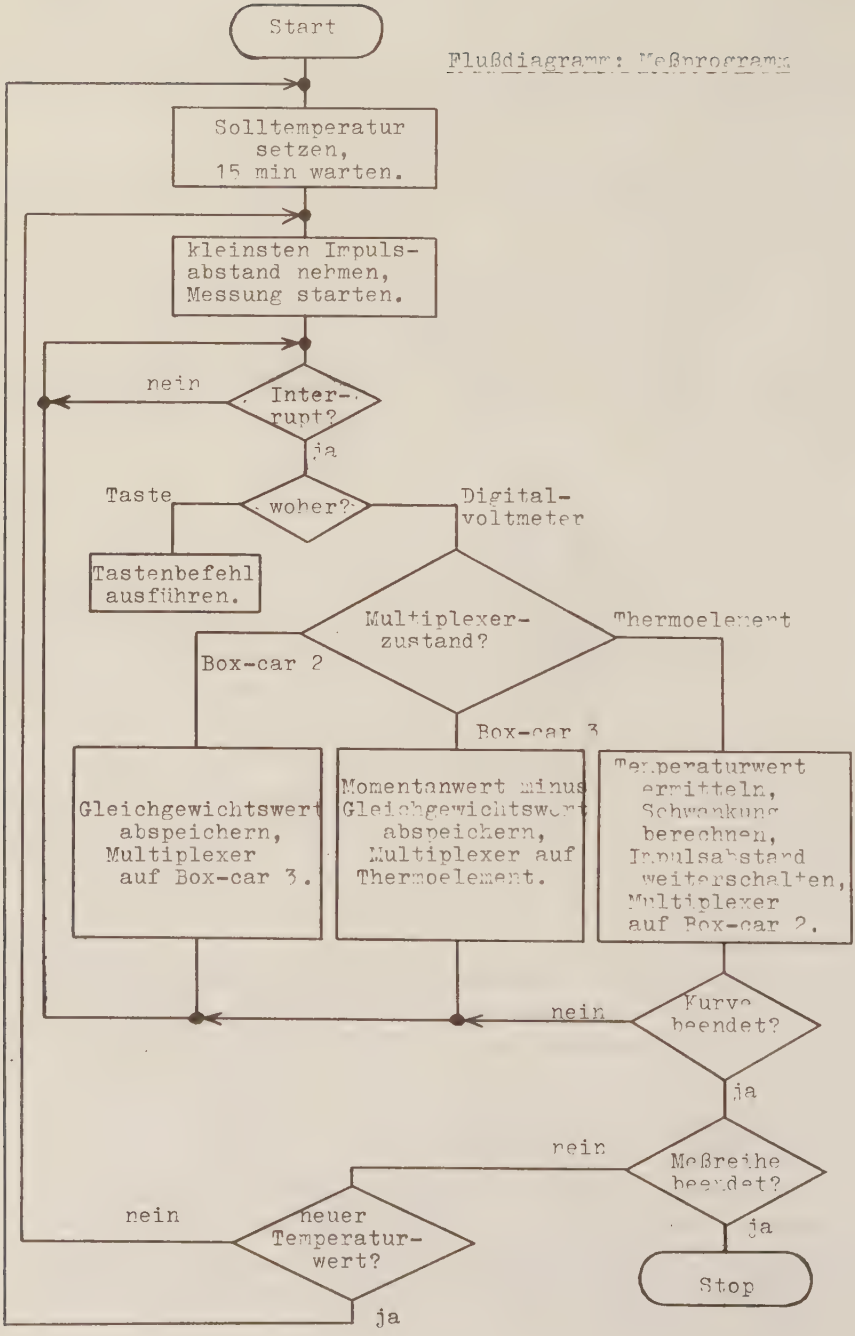
Ein Speicher - Oszillograf dient als Monitor. Auf ihm können die Relaxationskurven während der Messung betrachtet und Meßparameter (Anzahl der Meßpunkte, Impulslänge und - abstand, Temperatur) sowie die Relaxationszeit nach automatischer Auswertung der Meßkurve abgelesen werden. Eine Tastatur erlaubt die Eingabe und Änderung der Meßparameter und die Steuerung des Programmablaufs.

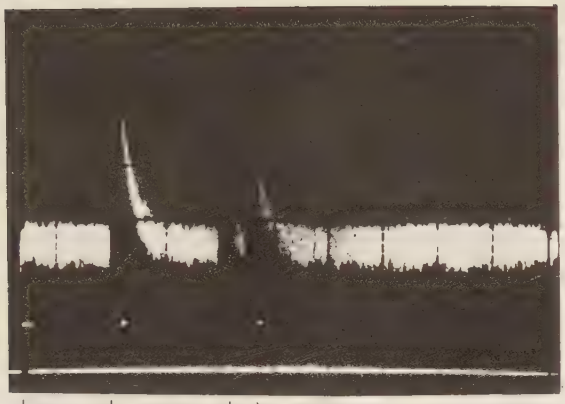
Zur Überwachung der Probentemperatur durch den Rechner ist ein Hilfsprogramm erforderlich, das die Thermospannung in die Temperatur umrechnet. Es findet den Temperaturwert durch lineare Interpolation aus den Werten der Eichtabelle des Thermoelement - Herstellers.

Nach Messung der Werte einer Relaxationskurve kann der Rechner die Relaxationszeit bestimmen, indem er die Ausgleichsgerade für die Logarithmen der Differenz aus Gleichgewichtswert und Momentanwert berechtnet, oder nach dem FFT - Algorithmus (/25/) eine Fourier - Transformation durchführen. Diese führt auf den komplexen Frequenzgang (Resonanzkurve) und gestattet eine bequeme Bestimmung der Knight - Shift.

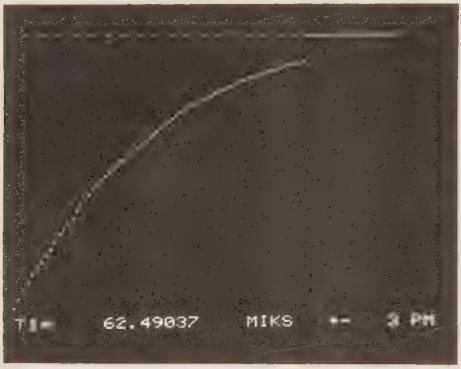
Mit der beschriebenen Anordnung kann der Rechner mit einem geeigneten Programm die für eine Probe notwendigen Meßreihen automatisch ausführen. Auf der folgenden Seite ist das Flußdiagramm dieses Programms dargestellt.

Flußdiagramm: Meßprogramm





Eingangsspannung an den Boxcar - Integratoren



Monitorbild " T_1 - Messung "

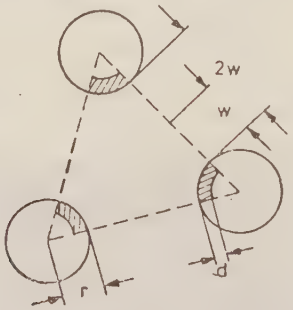
$Bi_{1.0}Pb_{0.0}$ bei T = 594 K

3.3 Probenherstellung

Testmessungen ergaben ein schlechtes Signal / Rausch - Verhältnis für kompakte Metallproben infolge des Skin - Effektes. Daher wurden die zu vermessenden Legierungen in Glaskapillar - Bündel gefüllt. Dabei wurde der Kapillaren - Innendurchmesser groß gegenüber der Skin - Tiefe gewählt, um sicherzustellen, daß in " bulk - Proben " gemessen wurde. Unter den benutzten Legierungspartnern hat das Wismuth mit einem spezifischen Wider stand von $\rho = 1.17\ 10^{-4}\ \Omega$ cm die größte Skintiefe:

$$d = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \mu \mu_o}} \approx 60\ \mu m$$

bei einer Frequenz von 14 MHz . Nimmt man eine Dreieckspakkung für das Kapillar - Bündel an, so läßt sich der optimale Kapillardurchmesser bei gegebener Skin - Tiefe d = 60 µm und einer Wandstärke von w = 150 µm berechnen :

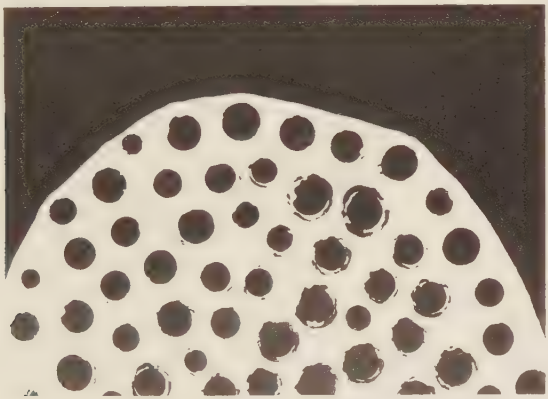


Gesucht ist das Maximum des Verhältnisses der wirksamen Proben - Querschnittsfläche A_p zur Gesamt - Querschnittsfläche A :

$$\frac{A_p}{A} = \frac{\pi(2rd-d^2)}{2\sqrt{3}(r+w)^2} ,$$

sein Maximum liegt bei $r_{opt} = d + w = 210\ \mu m$. Bei einer Kapillare mit diesem Radius trägt eine Probenfläche von 0.068 mm^2 zum Signal bei. Da in ein Reagenzglas von 8 mm Innendurchmesser etwa 250 solcher Kapillaren passen und bei einer Kompaktprobe von 8 mm Durchmesser die wirksame Probenquerschnittsfläche 1.5 mm^2 beträgt, ergibt sich eine Verbesserung des Signal / Rausch - Verhältnisses um den Faktor 11 bei Benutzung des Kapillarenbündels.

Zur Herstellung der Proben werden die Kapillaren mit einem Zweikomponenten - Spezialkleber (Temperaturbereich bis 1000 ^{o}C) zu Bündeln zusammengeklebt. Dann werden feste Körner der zuvor hergestellten Legierung auf ein einseitig verschlossenen Kapillarbündel von etwa 1,5 cm Länge innerhalb eines Reagenzglases gelegt. Das Reagenzglas wird evakuiert, das Metall durch Erhitzen verflüssigt und dann durch Zulassen von N_2 - Gas in die Kapillaren gedrückt. Mit einigem Geschick kann man eine fast vollständige Füllung der Kapillarbündel erreichen, wie die nach dem Erstarren herausziehbaren " Drähte " beweisen.



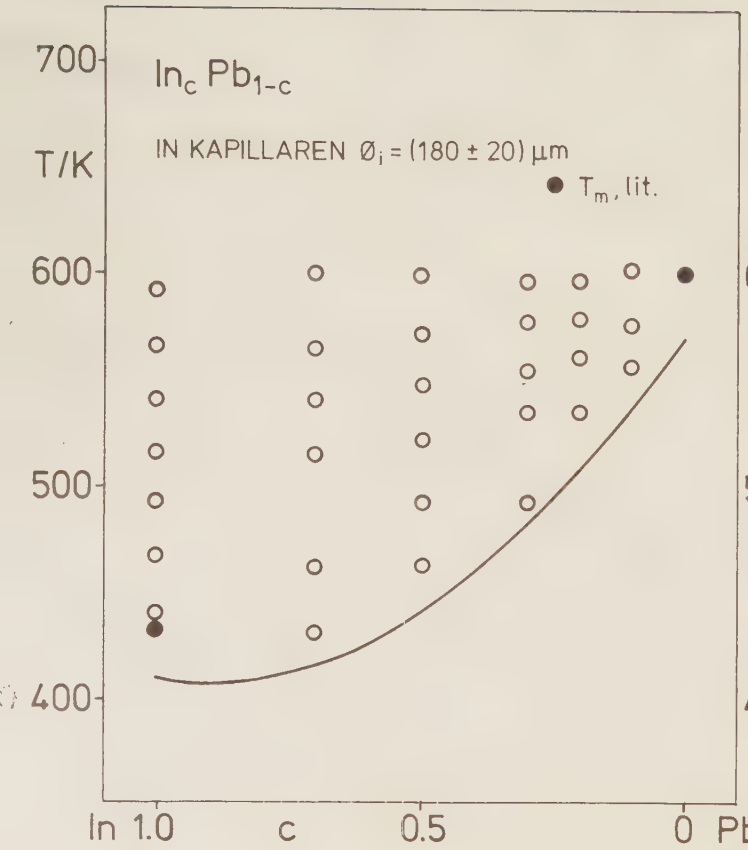
3.4 Meßergebnisse

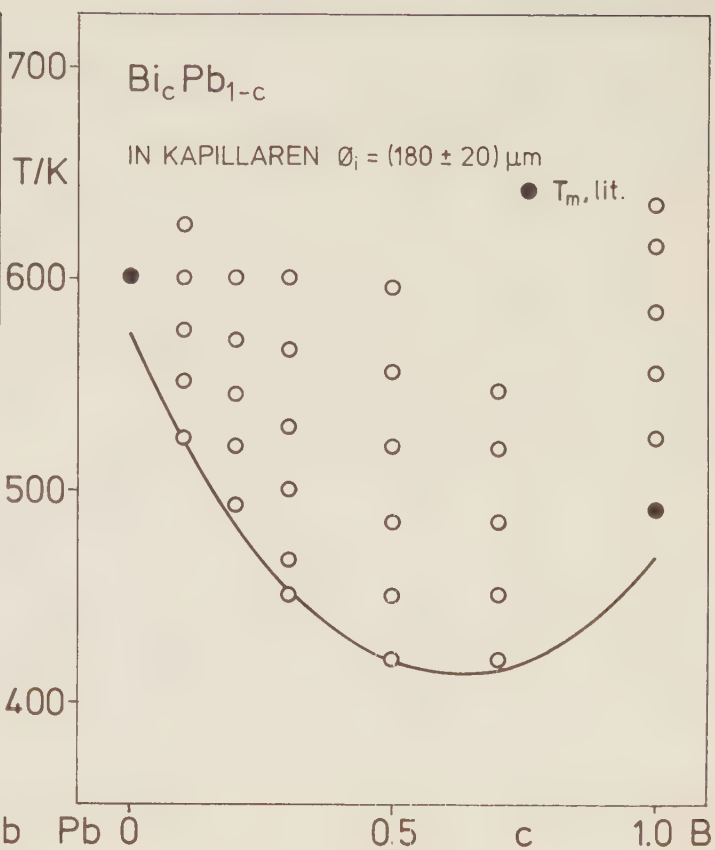
Mit dem beschriebenem Meßverfahren wurden die Relaxationsraten $R(c,T)$ und die Knight - Shiften $S(c,T)$ der Systeme In_cPb_{1-c} und Bi_cPb_{1-c} in einem Konzentrationsbereich c und einem Temperaturbereich T gemessen, wie er auf der nächsten Seite angegeben ist.

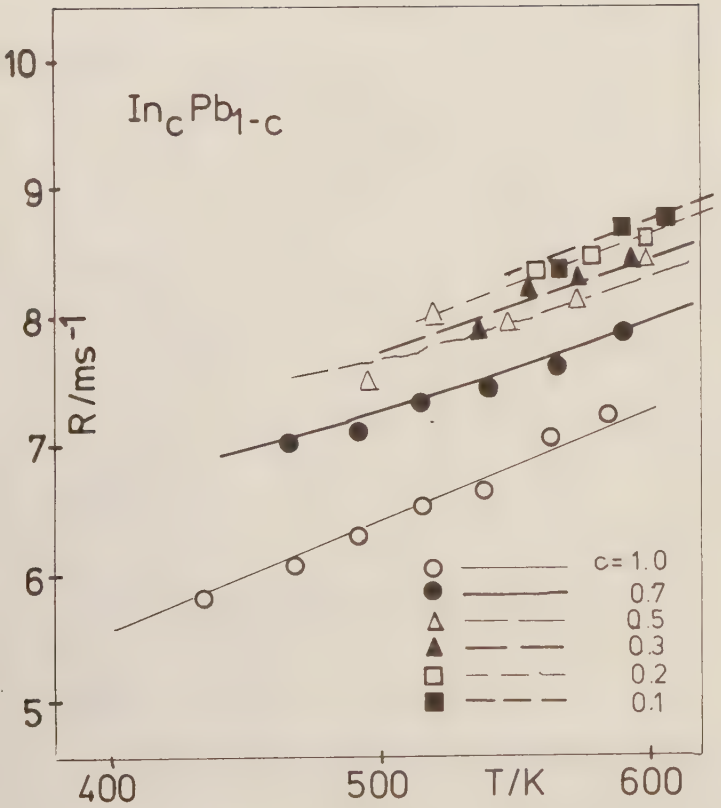
Die Temperaturwerte wiesen dabei einen Fehler von höchstens $\pm$ 1,5 grd auf, die absoluten Konzentrationsfehler lagen unterhalb 0.001. Für jeden Temperaturwert wurden mindestens drei Relaxationskurven ausgemessen und ausgewertet. Die aus den Abweichungen der Einzelmeßwerte von der mittelnden Exponentialfunktion geschätzen Standardabweichungen der Relaxationszeiten lagen im Bereich 0.4 ... 2.0 % . Die absoluten Fehler der Knight - Shiften betrugen höchstens $\pm$ 0.00003 . Die Knight - Shiften erwiesen sich als so wenig temperaturabhängig, daß es für unsere Zwecke genügte, sie für eine mittlere Temperatur von 522 K zu bestimmen.

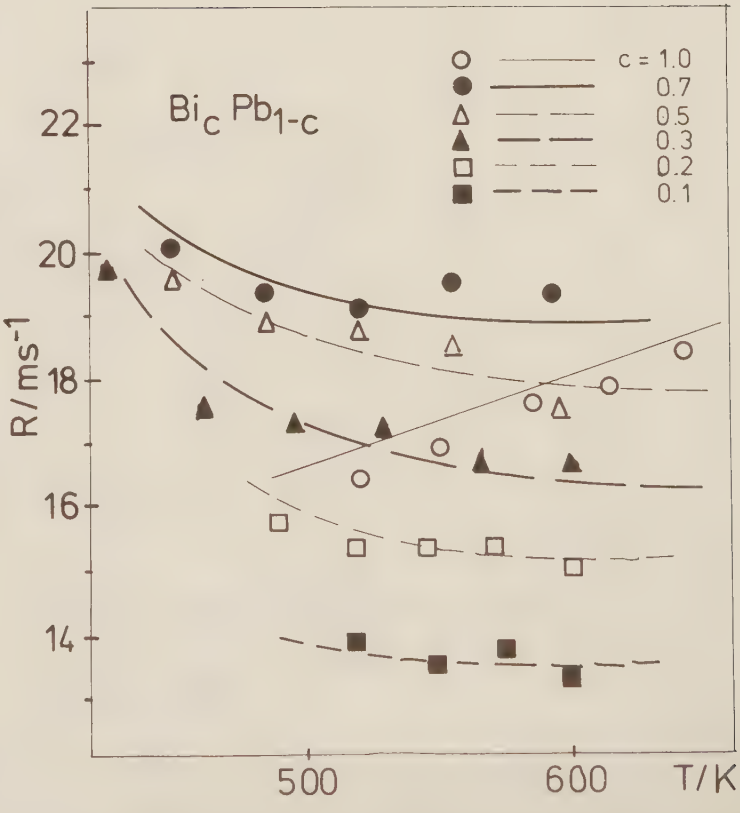
Zur Messung des Schmelzpunktes (" solidus line ") einer Probe wurde bei laufendem Experiment die Solltemperatur des Regelgerätes schrittweise verkleinert, bis das Signal auf dem Oszillografen verschwand. Dieses Verkleinern der Temperatur mußte sehr langsam geschehen (10 grd / h), um die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Temperaturfühler nicht unnötig zu vergrößern.

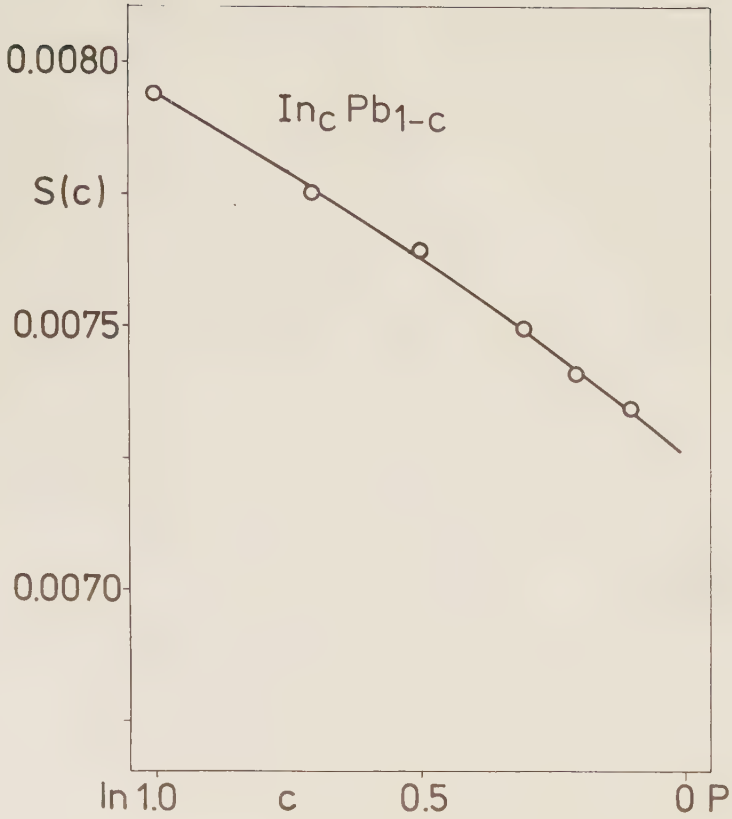
Auf den folgenden Seiten sind die Ergebnisse dargestellt. Die eingezeichneten mittelnden Kurven werden im nächsten Abschnitt erläutert.

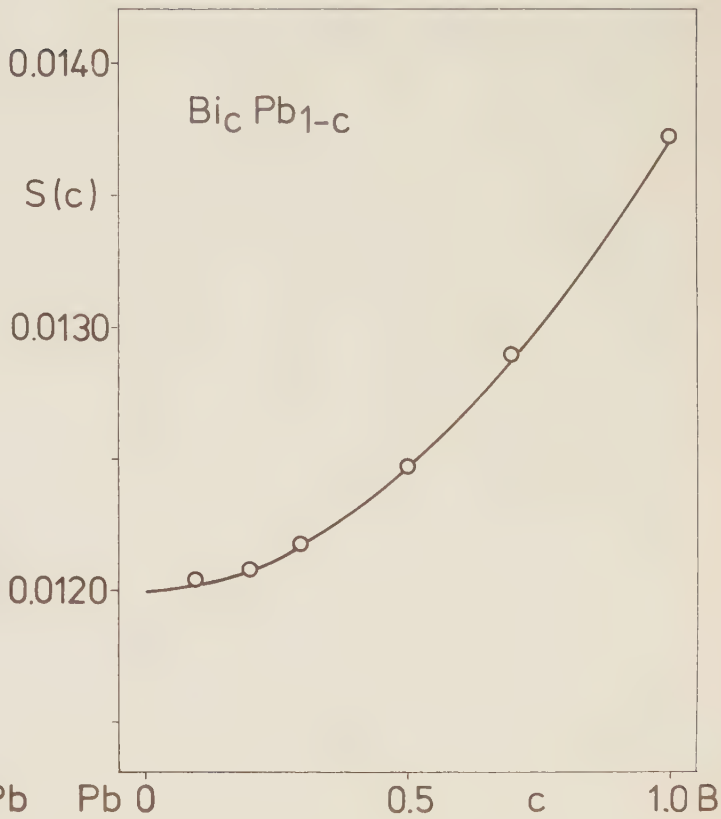

700
T/K
600
500
400
$In_c Pb_{1-c}$
IN KAPILLAREN $Ø_i = (180 \pm 20)\ \mu m$
T_m, lit.
In 1.0
c
0.5
0 Pb

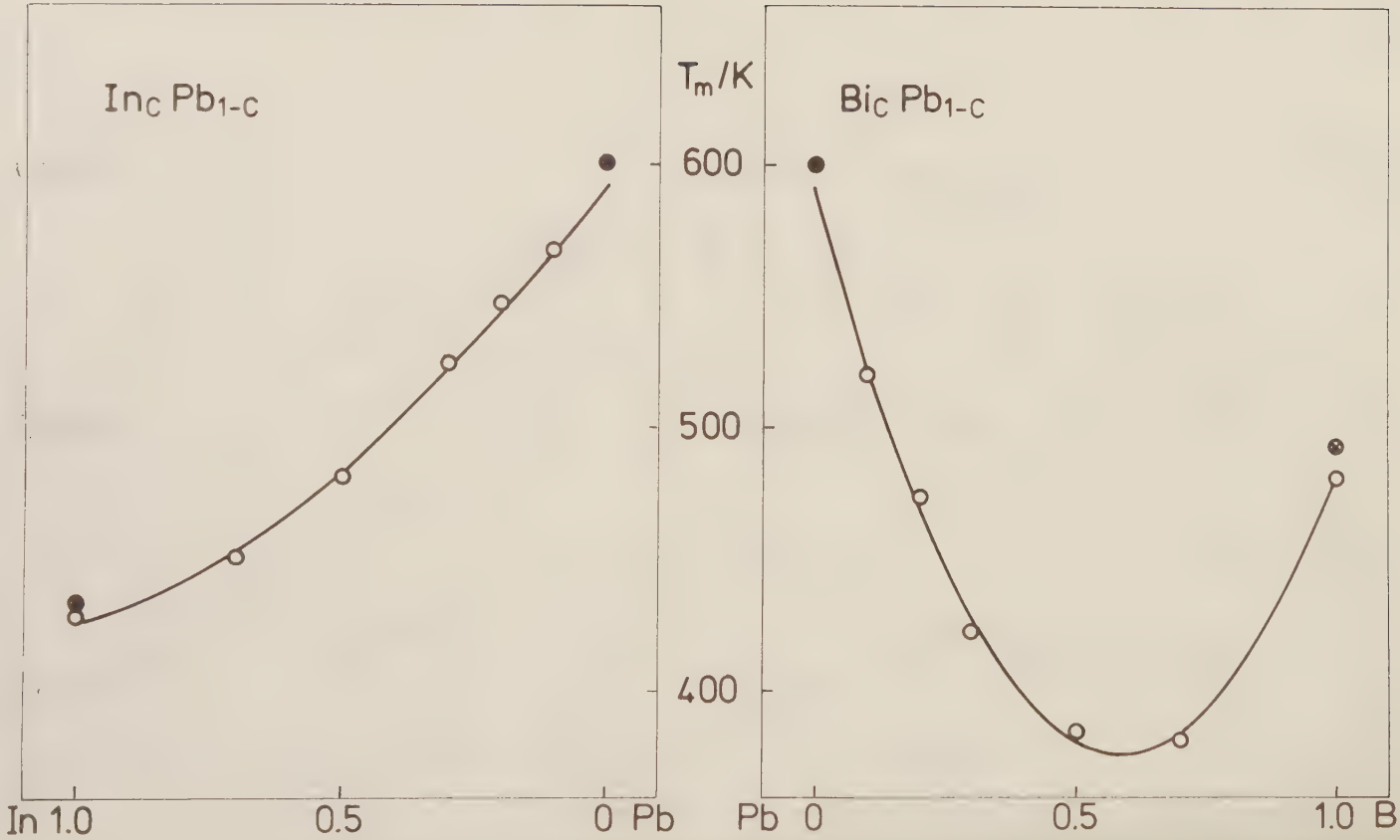

700
T/K
600
500
400
$Bi_c Pb_{1-c}$
IN KAPILLAREN $Ø_i = (180 \pm 20)\ \mu m$
T_m, lit.
Pb 0
0.5
c
1.0 Bi


In_cPb_{1-c}
R/ms^{-1}
T/K
400
500
600
5
6
7
8
9
10
c= 1.0
0.7
0.5
0.3
0.2
0.1


Bi_cPb_{1-c}
R/ms^{-1}
T/K
500
600
14
16
18
20
22
c = 1.0
0.7
0.5
0.3
0.2
0.1


0.0080
S(c)
0.0075
0.0070
$In_c Pb_{1-c}$
In 1.0
c
0.5
0 Pb


0.0140
S(c)
0.0130
0.0120
$Bi_c Pb_{1-c}$
Pb 0
0.5
c
1.0 Bi


In$_c$ Pb$_{1-c}$
Bi$_c$ Pb$_{1-c}$
T_m/K
600
500
400
In 1.0
0.5
0 Pb
Pb 0
0.5
1.0 Bi

4 Auswertung

Zunächst werden mit den Meßwerten für $T_m(c)$ und $S(c)$ analytische Ausdrücke für $D(c,T)$ und $S(c)$ gefunden. Mit ihrer Hilfe kann die geeignetste $f(D)$ ausgewählt werden. Anschliessend können die Parameter p_1, p_2 und p_3 geschätzt werden. Damit erhält man auch Schätzungen für die Größen α, I_1 und $I_1 + I_2$.

4.1 Schmelztemperatur und Knight-Shift

Zur Auswertung der Meßwerte für T_m und S nehmen wir quadratische Abhängigkeiten von der Konzentration c an. Das Programm AUSLEG 1 (siehe Anhang) bestimmt die Koeffizienten der Approximationsparabeln nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate. Wir erhalten

(45) In Pb : $T_m(c) = (598 - 291\,c + 119\,c^2) \cdot K$

$S(c) = (7.26 + 0.83c - 0.16c^2) \, 10^{-3}$

Bi Pb : $T_m(c) = (590 - 727\,c + 620\,c^2) \, K$

$S(c) = (12.00 + 0.11c + 1.62c^2) \, 10^{-3}$

In den Darstellungen auf den Seiten 29 und 30 sind diese Parabeln eingezeichnet. Die Standardabweichungen der Einzel-Meßwerte liegen bei 0.1 % für die Knight-Shiften und bei 0.4 % für die Schmelzpunkte. Mit Gl.(40) erhalten wir daraus einen analytischen Ausdruck für die Diffusionskonstante:

(46) In Pb : $D(c,T) = (\frac{T}{K} - 427 + 197\,c - 75\,c^2) \, 1.2 \, 10^{-7} \, cm^2 \, s^{-1}$

Bi Pb : $D(c,T) = (\frac{T}{K} - 425 + 524\,c - 446\,c^2) \, 1.2 \, 10^{-7} \, cm^2 \, s^{-1}$

Die Güte unserer Näherung (38) prüfen wir folgendermaßen nach: Das Programm AUSLEG 1 bestimmt mit den Ausdrücken (46) für jeden benutzten c-Wert die Diffusionskonstanten für sechs äquidistante T-Werte im vermessenen Temperaturbereich und legt durch diese sechs Werte eine Approximations-Exponentialfunktion der Gestalt (37) $D(T) = D^* \exp (-T^* / T) .$

Für die erhaltenen Werte bestimmt das Programm die Approximations-Parabeln und erhält

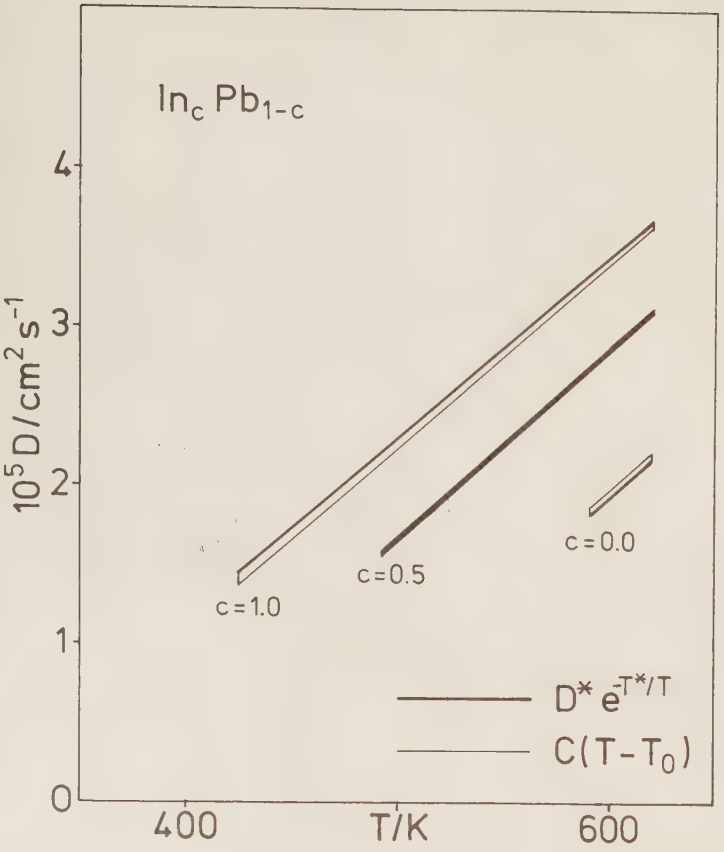
(47) In Pb : $D^*(c) = (6.59 - 7.19\ c + 3.82\ c^2)\ 10^{-4}\ cm^2\ s^{-1}$

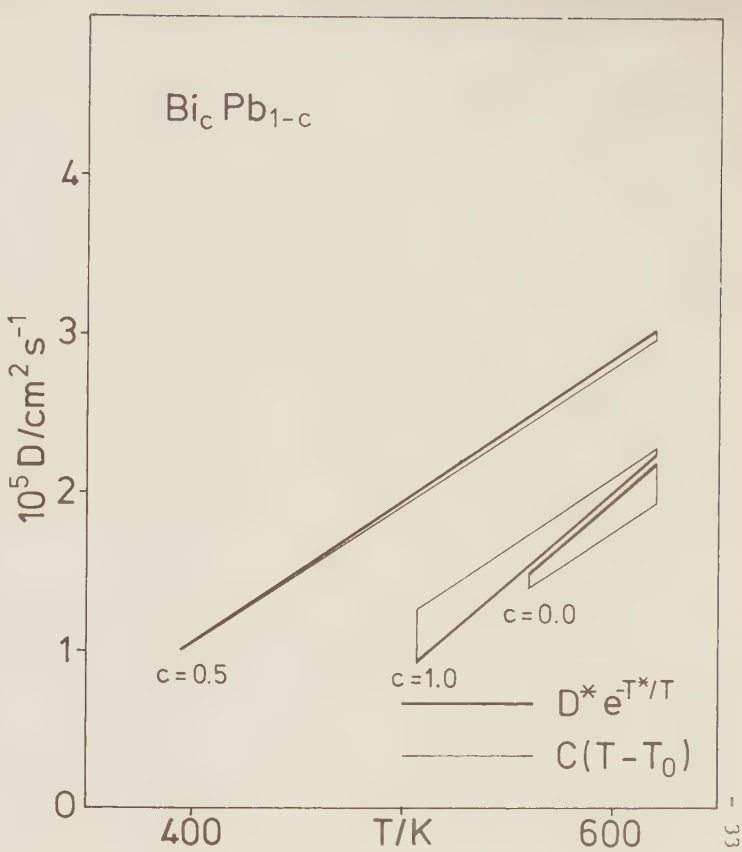
$T^*(c) = (2094 - 1455\ c + 680\ c^2)\ K$

Bi Pb : $D^*(c) = (5.50 - 9.84\ c + 8.32\ c^2)\ 10^{-4}\ cm^2\ s^{-1}$

$T^*(c) = (1963 - 2830\ c + 2404\ c^2)\ K$

Die folgende Graphik zeigt, wie wenig die dadurch erhaltenen Arrhenius - Funktionen $D(c,T) = D^*(c) \exp(-T^*(c) / T)$ von den im folgenden benutzten Ausdrücken (46) abweichen.


$In_c Pb_{1-c}$
$10^5 D/cm^2 s^{-1}$
0
1
2
3
4
400
T/K
600
c = 1.0
c = 0.5
c = 0.0
$D^* e^{-T^*/T}$
$C(T-T_0)$


$Bi_c Pb_{1-c}$
$10^5 D/cm^2 s^{-1}$
0
1
2
3
4
400
T/K
600
c = 0.5
c = 1.0
c = 0.0
$D^* e^{-T^*/T}$
$C(T-T_0)$

4.2 Relaxationsraten

Zur Auswertung der Relaxationsmessungen nach den Gleichungen (43) oder (44) ist eine geeignete Funktion $f(D)$ zu wählen. Nach den Betrachtungen im Abschnitt 2.3 liegen die folgenden Ansätze nahe: D^0, $D^{-1/2}$ und D^{-1}. Das Programm AUSLEG 2 (siehe Anhang) bestimmt die beste Approximation nach Gl.(44) für diese Ansätze mit der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate und gibt jeweils die mittlere Abweichung des Einzel - Meßwertes an. Wir erhalten:

In Pb :	für $f(D)$ =	D^0	$D^{-1/2}$	D^{-1}
	σ_R/ms^{-1} =	0.152	0.360	0.611
Bi Pb :	für $f(D)$ =	D^0	$D^{-1/2}$	D^{-1}
	σ_R/ms^{-1} =	2.13	2.69	3.43

Im Anhang finden sich auch die entsprechenden Ergebnisse für die Meßwerte von Kokavecz (/21/) an den Systemen In Sn und Bi Sn . In allen vier Fällen ergibt sich die geringste Abweichung für

(48) $$f(D) = D^0 = 1 \quad .$$

Im Folgenden wird daher nur noch diese Funktion benutzt.

Das Programm AUSLEG 2 schätzt nun zunächst p_1 aus den Werten für $c = 1$. Wir erhalten

(49a) In : $p_1 = 2.10\ ms^{-1}$
Bi : $p_1 = 8.61\ ms^{-1}$.

Anschließend benutzt es diese Werte für p_1, um nach (44) mit den Werten aller Konzentrationen p_2 und p_3 zu schätzen:

(49b) In Pb : $p_2 = 2.14\ ms^{-1}$
$p_3 = 3.45\ 10^{-8}\ cm^2\ s^{-2}$
Bi Pb : $p_2 = -4.20\ ms^{-1}$
$p_3 = 74.0\ 10^{-8}\ cm^2\ s^{-2}$.

Nun schätzt es alle drei Parameter gleichzeitig nach (44) mit den folgenden Ergebnissen :

(50) In Pb : $p_1 = (2.11 \pm 0.06)\ ms^{-1}$
$p_2 = (2.14 \pm 0.08)\ ms^{-1}$
$p_3 = (3.40 \pm 0.77)\ 10^{-8}\ cm^2\ s^{-2}$
Bi Pb : $p_1 = (9.7 \pm 0.9)\ ms^{-1}$
$p_2 = (-5.2 \pm 1.8)\ ms^{-1}$
$p_3 = (66.9 \pm 10.9)\ 10^{-8}\ cm^2\ s^{-2}$.

Die Ergebnisse von Gl.(50) stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen gewonnen aus den Gln.(49a) und (49b).

Als nächstes sollen die Parameter nach der exakteren Gl.(43) geschätzt werden. Dies ist nicht so einfach möglich wie nach (44), da die rechte Seite der Gleichung (43) nichtlinear in den Parametern p_i (i = 1, 2, 3) ist. Der Ausdruck (43) wird daher linearisiert, d.h. wir spalten die p_i auf in $p_{io} + \Delta p_i$ und setzen $\Delta p_i \ll p_{io}$ voraus. Damit erhalten wir

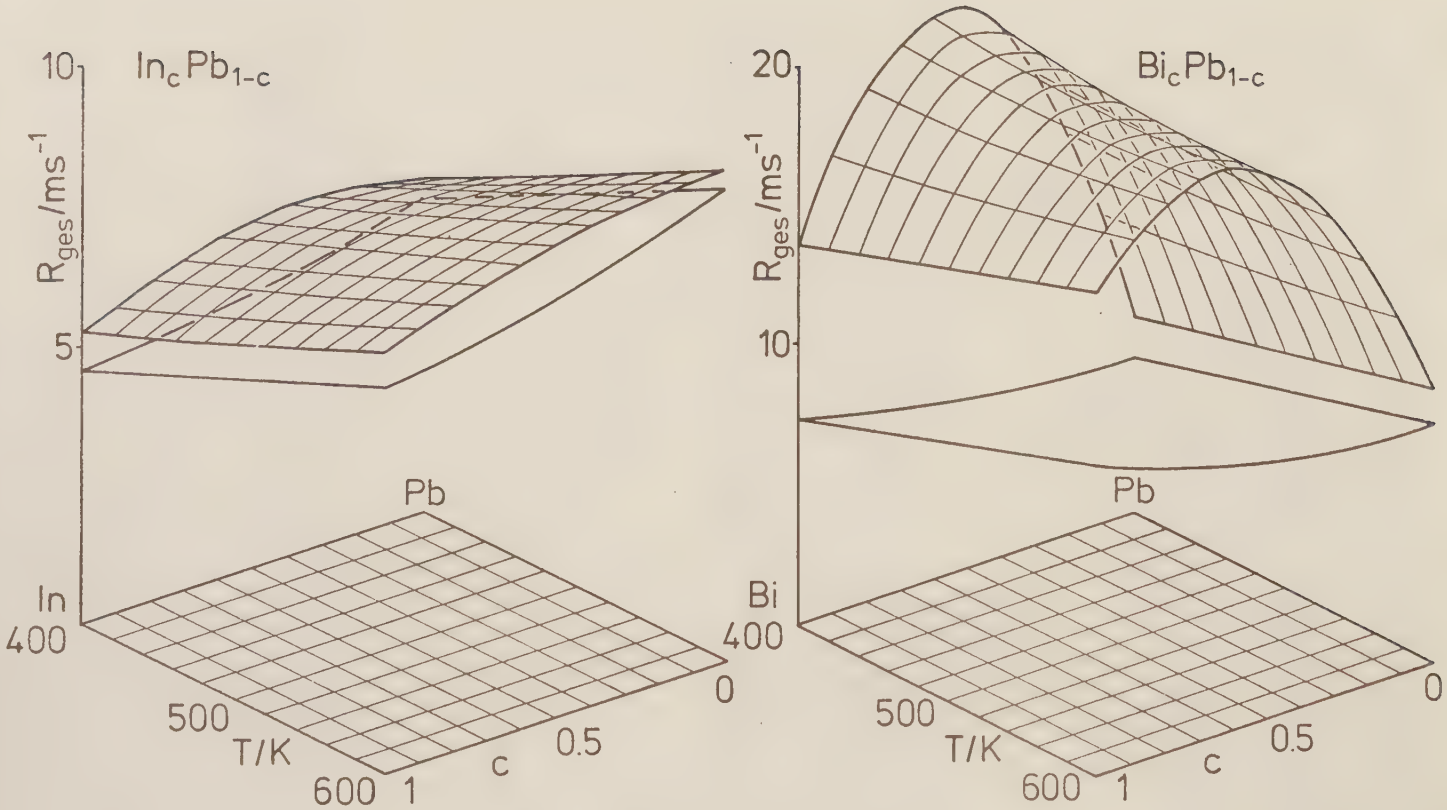
$$(51) \quad R(c,T) = A_o S^2 TK + p_{1o}\left[1 + \frac{p_{2o}}{2p_{1o}}(1-c)\right]^2 + p_{3o}c(1-c)/D + \Delta p_1\left[1 - \left(\frac{p_{2o}(1-c)}{2p_{1o}}\right)^2\right] + \Delta p_2\left[1 + \frac{p_{2o}(1-c)}{2p_{1o}}\right] + \Delta p_3 c(1-c)/D \ .$$

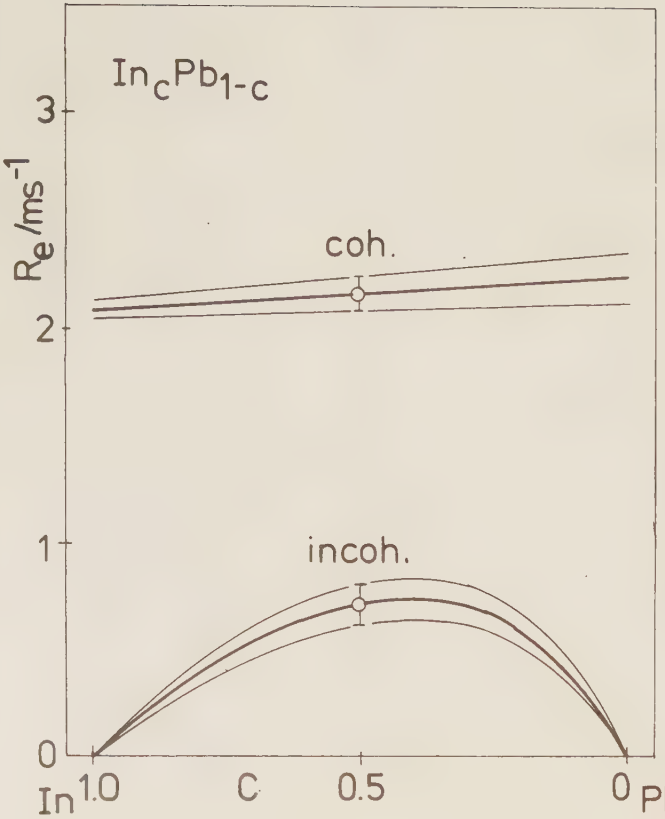
Diese Gleichung gestattet es, " Verbesserungen " Δp_i für die Parameter zu finden, wenn man genügend gute Näherungswerte p_{io} für diese Parameter bereits kennt. Dieser Vorgang kann mit den so gewonnenen Parameterwerten $p_{io} + \Delta p_i$ als neuen Näherungswerten p'_{io} wiederholt werden. Das Programm AUSLEG 2 startet mit den Werten (50) und wendet das geschilderte Verfahren so oft an, bis sich die Parameterwerte praktisch nicht mehr ändern. Wir erhalten damit

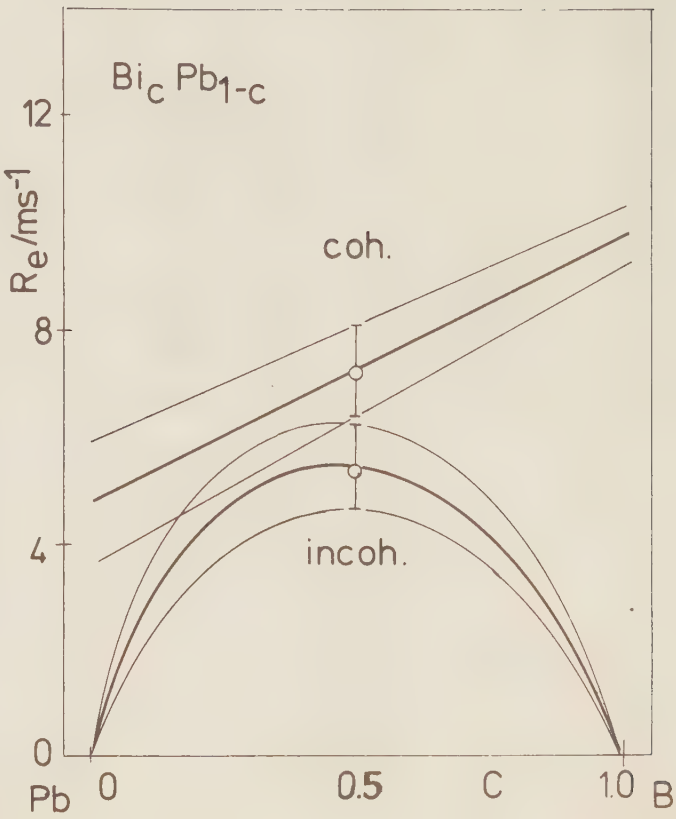
$$(52) \quad \text{In Pb :} \quad p_1 = (2.12 \pm 0.06) \ ms^{-1}$$
$$p_2 = (1.77 \pm 0.08) \ ms^{-1}$$
$$p_3 = (4.17 \pm 0.78) \ 10^{-8} \ cm^2 \ s^{-2}$$

$$\text{Bi Pb :} \quad p_1 = (9.81 \pm 0.9) \ ms^{-1}$$
$$p_2 = (-5.9 \pm 1.8) \ ms^{-1}$$
$$p_3 = (67.8 \pm 10.9) \ 10^{-8} \ cm^2 \ s^{-2}$$

Die gute Übereinstimmung mit den Werten (50) zeigt, daß die Annahme $\alpha \approx 1$ berechtigt war. Die folgenden Darstellungen zeigen die Gesamtrelaxationsrate und die beiden quadrupolaren Anteile, letztere für T = 522 K, bestimmt mit diesen Parameterwerten.


10
In_cPb_{1-c}
R_{ges}/ms^{-1}
5
Pb
In
400
500
T/K
600
1
c
0.5
0
20
Bi_cPb_{1-c}
R_{ges}/ms^{-1}
10
Pb
Bi
400
500
T/K
600
1
c
0.5
0


In_cPb_{1-c}
R_e/ms^{-1}
3
2
1
0
coh.
incoh.
In 1.0 C 0.5 0 Pb


Bi_cPb_{1-c}
R_e/ms^{-1}
12
8
4
0
coh.
incoh.
Pb 0 0.5 C 1.0 Bi

4.3 Diskussion

Die Ergebnisse des letzten Abschnitts erlauben Schätzungen für die Größen α, I_1 und I_1+I_2. Aus (42b) erhalten wir

(53) $$\alpha = 1 + \frac{p_2}{2p_1}$$

und aus (42a)

(54) $$I_1+I_2 = \frac{p_1}{B_o}, \qquad I_1 = \frac{4\, p_1^2\, p_3}{B_o\, p_2^2\, D} \quad .$$

Die Größen α und I_1+I_2 sind Konstanten, während I_1 antiproportional zu D ist. Die Fehler dieser Größen ergeben sich aus der Kovarianz-Matrix

(55) In Pb :

+0.0032809	-0.0012590	-0.0002383
-0.0012590	+0.0056924	-0.0002913
-0.0002383	-0.0002913	+0.0000603

Bi Pb :

+0.7990931	-0.8948515	-0.0393529
-0.8948515	+4.0560522	-0.1080835
-0.0393529	-0.1080835	+0.0119389

(Siehe hierzu Anhang, Gl. (A 5).)

Wir erhalten

(56) In Pb :

$$\alpha = 1.42 \pm 0.07$$

$$I_1+I_2' = (0.74 \pm 0.02)\ 10^{21}\ V^2\ s\ cm^{-4}$$

$$I_1 = (84 \pm 19)\ 10^{9}\ V^2\ cm^{-2} / D$$

Bi Pb :

$$\alpha = 0.66 \pm 0.10$$

$$I_1+I_2 = (3.70 \pm 0.34)\ 10^{21}\ V^2\ s\ cm^{-4}$$

$$I_1 = (2163 \pm 941)\ 10^{9}\ V^2\ cm^{-2} / D \quad .$$

Die mit dem Sholl'schen Ansatz $u_b = \alpha\, u_a$ beschriebenen Unterschiede der elektrischen Feldgradienten sind also nicht sehr groß. Sie erlauben die Abschätzung

$$u_{In} < u_{Pb} < u_{Bi} \quad .$$

Die Hypothese von Claridge (/10/), daß sich die Wirkungen der Zwei- und Dreiteilchen-Integrale I_1 und I_2 weitgehend aufheben, hat sich bestätigt. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Größen zur quadrupolaren Relaxation der untersuchten Legierungen zusammengestellt.

Übersicht über die quadrupolare Relaxation :

Metalle	Indium	Blei	Wismuth
ρ / 10^{22} cm^{-3}	3.86	3.30	2.80
I	9/2	-	9/2
Q / 10^{-24} cm^2	0.76	-	-0.40
$1 - \gamma_\infty$	26.3	51.9	48.2

Legierungen	InPb	BiPb
K	0.75	0.75
A_o / K^{-1} ms^{-1}	182.35	98.08
B_o / 10^{-18} V^{-2} cm^4 s^{-2}	2.860	2.662
C_o / 10^{-7} cm^2 K^{-1} ms^{-1}	1.2	1.2
α	1.41	0.66
(I_1+I_2) / 10^{21} V^2 s cm^{-4}	0.74	3.70
$I_1 \cdot D$ / 10^9 V^2 cm^{-2}	84	2163
R_m / ms^{-1} (T = 522 K) (c = 0.5)	4.159	5.940
$R_{e,coh}$ / ms^{-1} (T = 522 K) (c = 0.5)	3.093	6.753
$R_{e,inc}$ / ms^{-1} (T = 522 K) (c = 0.5)	0.433	5.733

Die Wirkungen verschiedener Sondenkerne (Indium oder Wismuth) in der gleichen Umgebung (Blei) kann über die Relaxationsraten - Anteile im Grenzfall $c \to o$ verglichen werden. Aus (43) erhalten wir mit (48) :

(57)
$$R_m = A_o\, S^2(c)\, T\, K \quad ,$$
$$R_{e,coh} = p_1 \left[1 + \frac{p_2}{2p_1}(1-c) \right]^2 ,$$
$$R_{e,inc} = p_3\, c\,(1-c) \,/\, D$$

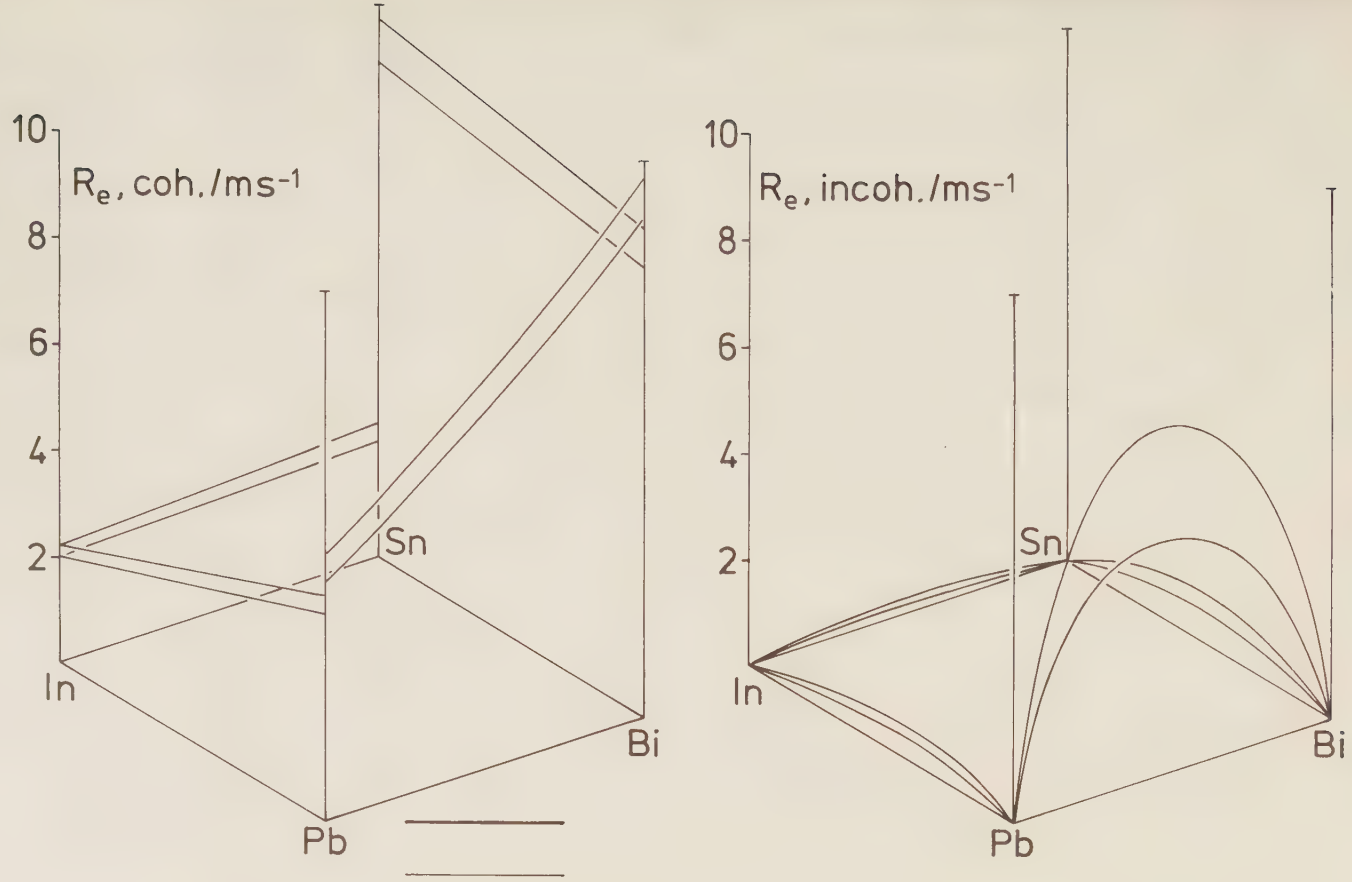
und damit

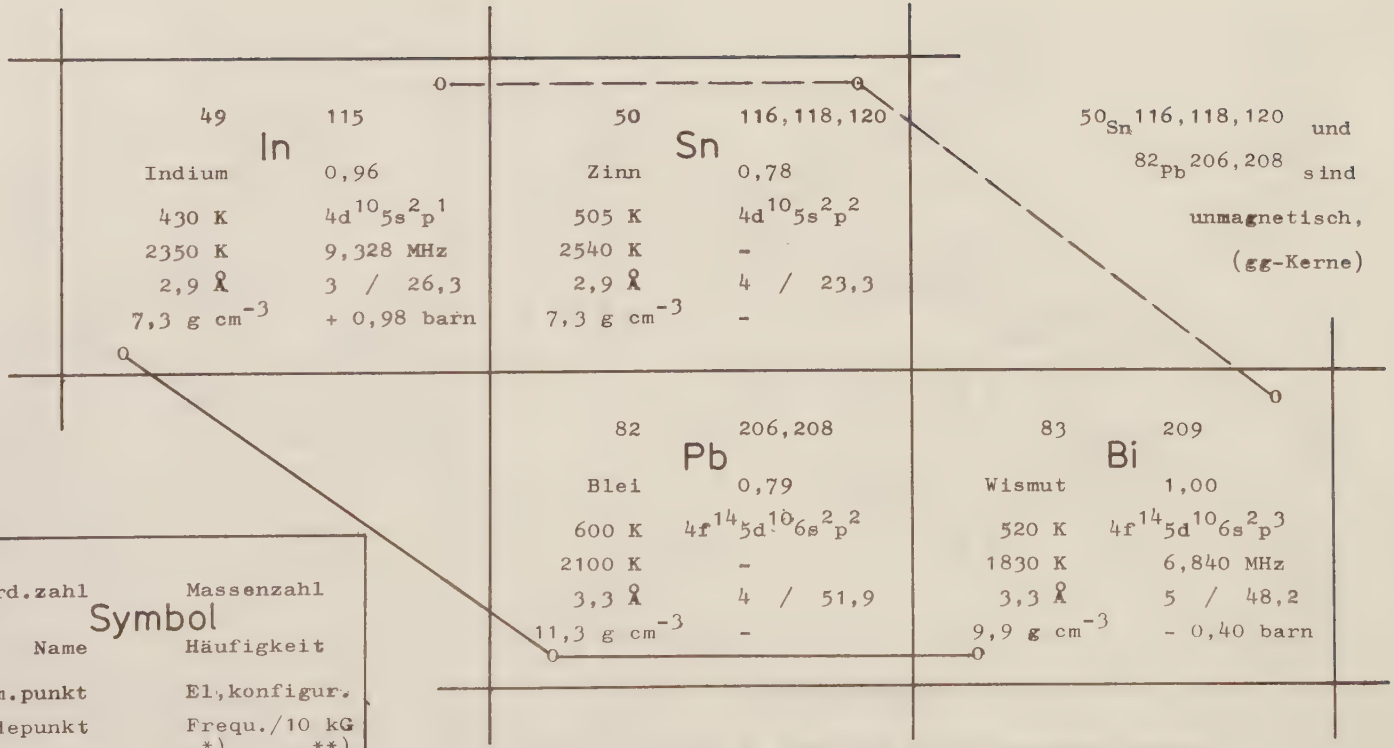
(58)
$$\lim_{c\to o} \frac{R_m^{InPb}}{R_m^{BiPb}} = \frac{A_o^{InPb}\, S^2(c\to o)^{InPb}}{A_o^{BiPb}\, S^2(c\to o)^{BiPb}} = 1.13 \quad ,$$
$$\lim_{c\to o} \frac{R_{e,coh}^{InPb}}{R_{e,coh}^{BiPb}} = \frac{p_1^{InPb}\, (\alpha^2)^{InPb}}{p_1^{BiPb}\, (\alpha^2)^{BiPb}} = 1.11 \quad ,$$
$$\lim_{c\to o} \frac{R_{e,inc}^{InPb}}{R_{e,inc}^{BiPb}} = \frac{p_3^{InPb}}{p_3^{BiPb}} = 0.07 \quad .$$

Auffällig ist der große Unterschied in den inkohärenten Anteilen. Der kleine Unterschied der Sondeneigenschaften - für jede Sonde zusammengefaßt in der Größe B_o - kann hierfür nicht verantwortlich gemacht werden.

In der folgenden Darstellung werden die Ergebnisse von Kokavecz (/21/) für die Systeme InSn und BiSn unseren Ergebnissen gegenübergestellt. Auch bei diesem Vergleich fällt der große inkohärente Anteil beim System BiPb auf.

Eine mögliche Erklärung bietet der unterschiedliche Charakter der Leitungselektronen : im System InPb ändert er sich von einer s^2p^1- zu einer s^2p^2 - Struktur, während er sich bei BiPb von einer s^2p^3 - zu einer s^2p^2 - Struktur ändert. Diese Interpretation erfaßt zugleich die Unterschiede, wie sie in den o.a. Vergleichssystemen von Kokavecz gefunden wurden.


10
R_e, coh./ms^{-1}
8
6
4
2
In
Sn
Bi
Pb
10
R_e, incoh./ms^{-1}
8
6
4
2
In
Sn
Bi
Pb



*) Zahl der Elektronen im Leitungsband

**) STERNHEIMER antishielding - Faktor

5 Zusammenfassung

An den beiden Sondenkernen Indium und Wismuth wurden die longitudinalen Kernspin - Relaxationsraten in flüssigen Legierungen mit Blei als Lösungsmittel gemessen. Da die besonders interessierende elektrisch - quadrupolare Rate nur ein Anteil an der Gesamtrate ist, mußte eine Vielzahl von Werten mit hoher Genauigkeit für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen erfaßt werden. Dafür mußte das vorhandene Hochfrequenz - Impulsspektrometer an die hausinterne rechnergesteuerte Meßwert - Erfassungs - Anlage angeschlossen werden. Der Rechner mußte für diese Arbeit 40.000 Einzelmeßwerte verarbeiten. Die Herstellung von Flüssigmetall - Kapillarbündel - Proben verbesserte dabei die Empfindlichkeit erheblich.

Da eine Abtrennung der magnetischen Rate von der Gesamtrate nach der Methode der " isotopic separation " nicht möglich war, mußte zusätzlich die Temperatur - und Konzentrationsabhängigkeit der Knight - Shift bestimmt werden. Damit konnte die magnetische Rate über die Korringa - Relation abgespalten werden. In beiden Systemen zeigte sich, daß der kohärente und der inkohärente Anteil der quadrupolaren Relaxationsrate vergleichbar groß sind. Bei der Auswertung wurden für den kohärenten Anteil verschiedene Temperaturabhängigkeiten ausprobiert. Die kleinsten Abweichungen vom theoretischen Zusammenhang ergaben sich für einen temperaturunabhängigen Ansatz der kohärenten Rate.

Die Ergebnisse gestatteten einen Vergleich der elektrischen Feldgradienten und die Bestimmung der Größen der Zwei - und Dreiteilchen - Integrale. Dabei bestätigte sich die durch Experimente gestützte Vermutung anderer Autoren, daß sich im kohärenten Anteil diese beiden Integrale in ihrer Wirkung weitgehend aufheben.

Unbefriedigend bleibt die Benutzung der von reinen Metallen auf Legierungen extrapolierten Werte für die Diffusionskonstante. Hilfreich wäre es, dafür experimentell besser abgesicherte Werte verwenden zu können.

An dieser Stelle danke ich allen, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit geholfen haben, insbesondere Herrn Prof. Dr. Kramer, der die Bearbeitung dieses Themas angeregt hat, Herrn Dr. Trautwein für die Einführung in das Meßwert - Erfassungs - System.

Für klärende Diskussionen bin ich den Herren Prof. Dr. Quitmann, Dr. Schirmacher und Dr. Kokavecz zu Dankverpflichtet. Nicht zuletzt gilt mein Dank den Physikalisch - Technischen Assistentinnen und den Meistern unserer Werkstatt.

Literaturverzeichnis

1 Abragam
" The Principles of Nuclear Magnetism " Oxford (1967)

2 Narath
Phys. Rev. 175, 373 (1968)

3 Kramer
Habilitationsschrift, FU Berlin (1969)

4 Noack, Held
Z. Phys. 210, 60 (1968)

5 Sholl
Proc. Phys. Soc. 80, 130 (1967)

6 Oppenheim, Bloom
Can. J. Phys. 39, 845 (1969)

7 Warren
Phys. Rev. A 10, 657 (1974)

8 Gabriel
phys. stat. sol. (b) 64, K 63 (1974)

9 Vineyard
Phys. Rev. 110, 999 (1958)

10 Claridge, Moore, Seymour, Sholl
J. Phys. F 2, 1162 (1972)

11 Feiock, Johnson
Phys. Rev. 1 187, 39 (1969)

12 Quitmann
J. Phys. F (to be published) (1976)

13 Dickson
Phys. Rev. 184, 294 (1969)

14 Warren, Clark
Phys. Rev. 177, 600 (1969)

15 Claridge
J. Phys. F 6, 639 (1976)

16 Kerlin
Phys. Rev. B 12, 3533 (1975)

17 Cartledge
J. Phys. F 6, 1162 (1976)

18 Nachtrieb
Adv. Phys. 16, 309 (1974)

19 Eriksson
Z. Naturforschg. A 29, 893 (1974)

20 Lösche
" Kerninduktion " Leipzig (1953)
21 Kokavecz
Dissertation, FU Berlin (1977)
22 Leonhard
" Einführung in die Regelungstechnik ", Braunschweig (1969)
23 Mitchell
J. Chem. Phys. 26, 1714 (1957)
24 Warren, Wernick
Phys. Rev. B 4, 1401 (1971)
25 Farrar, Becker
" Pulse - Fourier - Transform - NMR " Springer (1972)
26 Brandenburg, Kokavecz, Kramer
J. Phys. F 7,2593 (1977)
27 Gabriel, Bosse
Festkörperproblem XII, 505 (1972)
28 Egelstaff
" An Introduction to the Liquid State ", London (1967)
29 Winter
" Magnetic Resonance in Metals ", London (1971)
30 Careri, Paoletti, Vicentini
Nuovo Cim. X, 1088 (1958)

Tabellarischer Lebenslauf

Rainer-Joachim Brandenburg

geb. am	23.3.1948	in Berlin
1954 - 1958	Peter Rosegger Grundschule	in Berlin
1958 - 1961	Evangelisches Gymnasium	in Berlin
1961 - 1962	Kantonales Literargymnasium	in Zürich
1962	Kantonale Oberrealschule	in Zürich
1962 - 1967	Evangelisches Gymnasium zum Grauen Kloster	in Berlin
1967	Abitur dortselbst	
ab 1967	Studium Physik und Mathematik an der Freien Universität	in Berlin
1971	Diplom in Mathematik	
	" Angeordnete Körper als spezielle Topologische Körper "	in Berlin
1972	Diplom in Physik	
	" Elektronische Transversalrelaxation von Radikallösungen in Abhängigkeit von Sindichte und Temperatur "	in Berlin
1975	Zweites (Pädagogisches) Staatsexamen für das Höhere Lehramt	in Berlin
ab 1977	Studienrat an der Lilienthal- Oberschule für Mathematik und Physik	in Berlin
1972 - 1978	Doktorarbeit mit vorliegendem Thema im Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin	
	Institut für Atom- und Festkörperphysik Arbeitsgruppe " Impulsspektroskopie "	

Anhang

Formeln zur Methode der kleinsten Abweichungsquadrate

Programm AUSLEG 1

Programm AUSLEG 2

Formeln zur Methode der kleinsten Abweichungsquadrate

Gegeben sind n Meßwerte y_k zu $\underline{x}_k$, die vom theoretischen Zusammenhang $y = \underline{p}_o \cdot \underline{x} = \sum_1^m p_{oi}\, x_i$ statistisch abweichen. Der Parameter-Vektor $\underline{p}$, für den die Summe $\sum_k (y_k - \underline{p} \cdot \underline{x}_k)^2$ der Abweichungsquadrate minimal wird, ist

$$(A\ 1) \quad \underline{p} = \left[\left(\sum_k x_{ik}\, x_{jk}\right)_{i,j=1}^{m}\right]^{-1} \cdot \left(\sum_k x_{ik}\, y_k\right)_{i=1}^{m} \quad .$$

Die geschätzte Varianz des einzelnen Meßwertes, d.h. das mittlere Abweichungsquadrat vom theoretischen Zusammenhang, ist

$$(A\ 2) \quad (\sigma_y)^2 = \frac{1}{n-m}\left(\sum_k y_k^2 - \sum_i p_i \sum_k x_{ik}\, y_k\right) .$$

Die Matrix

$$(A\ 3) \quad \underline{\underline{C}} = \left[\left(\sum_k x_{ik}\, x_{jk}\right)_{i,j=1}^{m}\right]^{-1} (\sigma_y)^2$$

heißt Kovarianz-Matrix. Mit ihrer Hilfe läßt sich die Varianz der Parameter p_i sowie einer Funktion der Parameter schätzen :

$$(A\ 4) \quad (\sigma_{p_i})^2 = C_{ii} \quad .$$

$$(A\ 5) \quad (\sigma f(\underline{p}))^2 = [\underline{\nabla}\, f(\underline{p})]^t \cdot \underline{\underline{C}} \cdot [\underline{\nabla}\, f(\underline{p})]$$

$$= \sum_{i,j=1}^{m} \frac{\partial f(\underline{p})}{\partial p_i}\, C_{ij}\, \frac{\partial f(\underline{p})}{\partial p_j} \quad .$$

```
00**
      "BEGIN""COMMENT" AUSLEG1, SCHMELZPUNKTE UND KNIGHT-SHIFTEN ;
      "REAL"T,TMK,V; "INTEGER"I,J,K,N,LEG;
      "ARRAY"A[0:1],AS,AM,ALS,ATS[0:2],CA[0:2,0:2];

      "PROCEDURE"KF33(M,N,T,X,P,V,C);
      "VALUE"P,N; "REAL"V; "INTEGER"M,N; "ARRAY"T,X,P,C;
      "BEGIN""REAL"F,G,H; "INTEGER"I,J,K,L;
        "ARRAY"C,R[0:M]; "BOOLEAN""ARRAY"Z[0:M];
        "FOR"I:=0"STEP"1"UNTIL"M"DO"P[I]:=Q[I]:=R[I]:=0; V:=0;
10**    "FOR"K:=1"STEP"1"UNTIL"N"DO""BEGIN"F:=1; G:=T[K]; H:=X[K];
          "FOR"I:=0"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"P[I]:=P[I]+F*H;
            Q[I]:=Q[I]+F; F:=F*G"END"I;
          "FOR"J:=1"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"R[J]:=R[J]+F; F:=F*G"END"J;
          V:=V+F*H"END"K ;
        "FOR"I:=0"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"Z[I]:="TRUE";
          "FOR"J:=0"STEP"1"UNTIL"M-I"DO"C[I,J]:=Q[I+J] ;
          "FOR"J:=M-I+1"STEP"1"UNTIL"M"DO"C[I,J]:=R[I+J-M]"END"I ;
        "FOR"I:=0"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"K:=-1; G:=0 ;
          "FOR"J:=0"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"H:=ABS(C[J,J]);
20**        "IF"G"LESS"H"AND"Z[J]"THEN""BEGIN"G:=H; K:=J"END""END"J;
          Z[K]:="FALSE"; R[K]:=1/C[K,K]; Q[K]:=1; C[K,K]:=0; L:=K-1;
          "FOR"J:=0"STEP"1"UNTIL"L"DO""BEGIN"Q[J]:=C[J,K]; C[J,K]:=0;
            R[J]:=Q[J]*R[K]; "IF"Z[J]"THEN"R[J]:=-R[J]"END"J;
          "FOR"J:=K+1"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"Q[J]:=C[K,J]; C[K,J]:=0;
            R[J]:=-Q[J]*R[K]; "IF""NOT"Z[J]"THEN"Q[J]:=-Q[J]"END"J;
          "FOR"J:=0"STEP"1"UNTIL"M"DO""FOR"K:=0"STEP"1"UNTIL"M
          "DO"C[J,K]:=C[J,K]+Q[J]*R[K]"END"I ;
        "FOR"J:=0"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"L:=J-1; Q[J]:=P[J];
          "FOR"K:=0"STEP"1"UNTIL"L"DO"C[J,K]:=C[K,J]"END"J;
30**    "FOR"I:=0"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"P[I]:=0;
          "FOR"J:=0"STEP"1"UNTIL"M"DO"P[I]:=P[I]+C[I,J]*Q[J];
          V:=V-P[I]*Q[I]"END"I; V:=V/(N-M-1) ;
        "FOR"I:=0"STEP"1"UNTIL"M"DO""FOR"J:=0"STEP"1"UNTIL"M
          "DO"C[I,J]:=V*C[I,J]"END"KF33;

      INPUT(60,"("5ZD,BB5A")",N,LEG); OUTPUT(7,"("3B36SB,5A,///")",
        "("SCHMELZPUNKTE UND KNIGHT-SHIFTEN VON")",LEG);
      "BEGIN""ARRAY"C,S,TM,DS,TS,KT,LD[1:N];
        "PROCEDURE"APAR(X,TEXT,AX); "ARRAY"X,AX; "STRING"TEXT;
40**    "BEGIN"KF33(2,N,C,X,AX,V,CA); OUTPUT(7,"("3B43SB,SS,//")",
          "("KOEFFIZIENTEN DER APPROXIMATIONSPARABEL VON")",TEXT);
          "FOR"J:=0"STEP"1"UNTIL"2"DO"OUTPUT(7,
            "("B8SS,D,BS,-3ZD.6D,B5S,ZZD.6D,/")",TEXT,J,"("=")",AX[J],
            "("+-")",SQRT(CA[J,J])); OUTPUT(7,"("/")")"END"APAR;

        "FOR"K:=1"STEP"1"UNTIL"N"DO"INPUT(60,"("/,B7.2D,BBZZD.BB,2D")",
          C[K],TM[K],S[K]); APAR(S,"("S ")",AS); APAR(TM,"("TM")",AM);
        OUTPUT(8,"("3(-.6D),3(-4Z)")",AS[0],AS[1],AS[2],AM[0],AM[1],AM[2])
        OUTPUT(7,"("3BS,7B2S,6B2S,5B6S,//")","("C")","("D*")","("T*")",
50**       "("FEHLER")"); "FOR"K:=1"STEP"1"UNTIL"6"DO""BEGIN"
          TMK:=AM[0]+(AM[1]+AM[2]*C[K])*C[K] ;
          "FOR"I:=1"STEP"1"UNTIL"6"DO""BEGIN"TI:=TMK+(600-TMK)*(I-1)/5;
            KT[I]:=1/TI; LD[I]:=LN(.00012*(TI-.72*TMK))"END"I;
          KF33(1,6,KT,LD,A,V,CA); DS[K]:=EXP(A[0]); TS[K]:=-A[1] ;
          OUTPUT(7,"("BBD.D,BB-D.6D,BB3ZD,B8D.6D,/")",C[K],DS[K],TS[K],
            EXP(SQRT(V)))"END"K; OUTPUT(7,"("/")");
        APAR(DS,"("D*")",ADS); APAR(TS,"("T*")",ATS)"END""END" AUSLEG1 :
```

```
00**
      "BEGIN""COMMENT" AUSLEG2, RELAXATIONSRATEN ;
      "REAL"A0,B0,CA,CB,D0,D1,D2,S0,S1,S2,E,G,C,S,T1,V :
      "INTEGER"I,J,K,N,N1,LEG; "ARRAY"P,DP,SP[1:3],CP[1:3,1:3];

      "PROCEDURE"KF31(M,N,T,X,P,V,C);
      "VALUE"M,N; "REAL"V; "INTEGER"M,N; "ARRAY"T,X,P,C;
      "BEGIN""REAL"C,H; "INTEGER"I,J,K,L;
        "ARRAY"C,R[1:M]; "BOOLEAN""ARRAY"Z[1:M];
        "FOR"I:=1"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"P[I]:=C; Z[I]:="TRUE" ;
10**      "FOR"I:=1"STEP"1"UNTIL"I"DO"C[I,J]:=C"END"I; V:=0;
        "FOR"K:=1"STEP"1"UNTIL"N"DO""BEGIN"V:=V+X[K]*Y[K];
          "FOR"I:=1"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"P[I]:=P[I]+T[I,K]*X[K];
            "FOR"J:=1"STEP"1"UNTIL"I"DO"C[I,J]:=C[I,J]+T[I,K]*T[J,K]
          "END"I"END"K; "FOR"I:=1"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"
          "FOR"J:=I+1"STEP"1"UNTIL"K"DO"C[I,J]:=C[J,I]"END"I;
        "FOR"I:=1"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"K:=0; G:=0;
          "FOR"J:=1"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"H:=ABS(C[I,J]);
            "IF"G"LESS"H"AND"Z[J]"THEN""BEGIN"G:=H; K:=J"END""END"J;
          Z[K]:="FALSE"; R[K]:=1/C[K,K]; Q[K]:=1; C[K,K]:=0; L:=K-1;
20**      "FOR"J:=1"STEP"1"UNTIL"L"DO""BEGIN"Q[J]:=C[J,K]; C[J,K]:=0;
            R[J]:=Q[J]*R[K]; "IF"Z[J]"THEN"R[J]:=-R[J]"END"J;
          "FOR"J:=K+1"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"Q[J]:=C[K,J]; C[K,J]:=0;
            R[J]:=-Q[J]*R[K]; "IF""NOT"Z[J]"THEN"Q[J]:=-Q[J]"END"J;
          "FOR"J:=1"STEP"1"UNTIL"M"DO""FOR"K:=1"STEP"1"UNTIL"M
          "DO"C[J,K]:=C[J,K]+Q[J]*R[K]"END"I :
        "FOR"J:=1"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"L:=J-1; Q[J]:=P[J];
          "FOR"K:=1"STEP"1"UNTIL"L"DO"C[J,K]:=C[K,J]"END"J;
        "FOR"I:=1"STEP"1"UNTIL"M"DO""BEGIN"P[I]:=0;
          "FOR"J:=1"STEP"1"UNTIL"M"DO"P[I]:=P[I]+C[I,J]*Q[J];
30**      V:=V-P[I]*Q[I]"END"I; V:=V/(N-M);
        "FOR"I:=1"STEP"1"UNTIL"M"DO""FOR"J:=1"STEP"1"UNTIL"M
          "DO"C[I,J]:=V*C[I,J]"END"KF31;

      "PROCEDURE"PAUS(L); "INTEGER"L;
      "BEGIN""FOR"I:=1"STEP"1"UNTIL"L"DO"OUTPUT(7,"("-3Z.6D8")",P[I]);
        OUTPUT(7,"("3BZ.4D,/")",SQRT(V))"END"PAUS;

      "PROCEDURE"FUPA(NAME,F,GF);
      "REAL"F; "ARRAY"GF; "STRING"NAME;
40** "BEGIN"S:=0; "FOR"I:=1"STEP"1"UNTIL"3"DO""FOR"J:=1"STEP"1"UNTIL"3
          "DO"S:=S+GF[I]*CP[I,J]*GF[J];
        OUTPUT(7,"("/,B8S,BS,-3ZD.4D,BSS,2ZD.4D")",NAME,"("=")",F,
          "("+-")",SQRT(S))"END"FUPA;

      INPUT(60,"("5ZD,B8S,B83Z.3D,B8D.4D")",N,LEG,AC,BC);
      INPUT(5,"("3(-.6D),3(-4Z)")",S0,S1,S2,D0,D1,D2);
      OUTPUT(7,"("5B34SB,5A,/,5B40S,//")",
        "("ANPASSUNG DER RELAXATIONSRATEN VON")",LEG,
        "("AN A0*T*S*S*K+(P1+P2*CB)*F(D)+P3*CA*CB/D")");
50**
      "BEGIN""ARRAY"X[1:3,1:N],C,T,R,RQ,D,Y[1:N];
        "FOR"K:=1"STEP"1"UNTIL"N"DO""BEGIN"
          INPUT(60,"("/,PZ.2D,BBZZD,B6.4D")",C[K],T[K],T1);
          S:=S0+C[K]*(S1+C[K]*S2);
          R[K]:=1.0/T1; RQ[K]:=R[K]-A0*T[K]*S*S*0.75;
          D[K]:=.00012*(T[K]-.72*(D0+C[K]*(D1+C[K]*D2)));
          "IF"C[K]"EQUAL"1.0"THEN"N1:=K"END"K;
```

```
      "FOR"J:=0"STEP"1"UNTIL"2"DO""BEGIN"
60**    "FOR"K:=1"STEP"1"UNTIL"N"DO""BEGIN"CA:=C[K]; CB:=1.0-CA;
          X[1,K]:="IF"J"EQUAL"0"THEN"1"ELSE"EXP(-LN(D[K])*J/2) ;
          X[2,K]:=CB*X[1,K]; X[3,K]:=CA*CB/D[K]"END"K;
        KF31(3,N,X,RQ,P,V,CP); OUTPUT(7,"("3B20S,-C.DB,"SB.ZD.4D./")",
          "("SIGMA FUER F(D) = D*")",-J/2,"("=")",SQRT(V))"END"J;

      OUTPUT(7,"("/,5B9S6B")","("BEDINGUNG")");
      "FOR"I:=1"STEP"1"UNTIL"3"DO"OUTPUT(7,"("6BS,D4B")","("P")",I);
      OUTPUT(7,"("435S,//")","("SIGMA")");
      OUTPUT(7,"("3B13S4B")","("WERTE MIT C=1")");
70**  "FOR"K:=1"STEP"1"UNTIL"N1"DO"X[1,K]:=1.0; KF31(1,N1,X,RQ,P,V,CP);
      OUTPUT(7,"("-3Z.6DB,27BZ.4D,/")",P[1],SQRT(V)) ;

      OUTPUT(7,"("4B11S17B")","("P1=CONST")");
      "FOR"K:=1"STEP"1"UNTIL"N"DO""BEGIN"X[1,K]:=1.0-C[K];
        X[2,K]:=C[K]*(1.0-C[K])/D[K]; Y[K]:=RQ[K]-P[1]"END"K;
      KF31(2,N,X,Y,P,V,CP); PAUS(2);

      OUTPUT(7,"("3B13S4B")","("-------------")");
      "FOR"K:=1"STEP"1"UNTIL"N"DO""BEGIN"X[1,K]:=1;
80**    X[2,K]:=(1.0-C[K])*X[1,K]; X[3,K]:=C[K]*(1.0-C[K])/D[K]"END"K;
      KF31(3,N,X,RQ,P,V,CP); PAUS(3);

      OUTPUT(7,"("2B16S2B")","("+(P3*CB/2)**2/P2")") ;
ITER: "FOR"K:=1"STEP"1"UNTIL"N"DO""BEGIN"CA:=C[K]; CB:=1.0-C[K];
        G:=P[2]*CB/(2.0*P[1]); X[1,K]:=1.0-G*G;
        Y[K]:=RQ[K]-P[1]-P[2]*CB*(1+G/2.0)-P[3]*CA*CB/D[K];
        X[2,K]:=CB+G*CB; X[3,K]:=CA*CB/D[K]"END"K;
      KF31(3,N,X,Y,DP,V,CP); Q:=0.0;
      "FOR"I:=1"STEP"1"UNTIL"3"DO""BEGIN"
90**    P[I]:=P[I]+DP[I]; Q:=Q+DP[I]*DP[I]"END"I;
      "IF"Q">"GRLATER".0C1"THEN""GOTO"ITER;
      PAUS(3); OUTPUT(7,"("/,7B6S7B")","("FEHLER")") ;
      "FOR"I:=1"STEP"1"UNTIL"3"DO"OUTPUT(7,"("+3Z.6DB")",SQRT(CP[I,I]));

      OUTPUT(7,"("//,/(2B3S3B),/")","("CA ")","(" T ")",
        "(" P ")","("2M ")","("RQC")","("RQI")","("DR ")");
      CA:=0; "FOR"K:=1"STEP"1"UNTIL"N"DO""BEGIN"
        "IF"C[K]" EQUAL"CA"THEN"OUTPUT(7,"("/,78")")"ELSE""BEGIN"
          CA:=C[K]; OUTPUT(7,"("/,BQ.2D2B")",CA)"END";
100**   OUTPUT(7,"("2X27D2B,2(-ZD.3DB)")",T[K],R[K],R[K]-RQ[K]);
        CB:=1.0-CA; E:=P[1]+P[2]*CB*(1.0+P[2]*CB/(4.0*P[1]));
        G:=P[3]*CA*CB/D[K];
        OUTPUT(7,"("3(-ZD.3DB)")",E,G,RQ[K]-E-G)"END"K;

      OUTPUT(7,"("//,4B15S")","("KOVARIANZMATRIX")") ;
      "FOR"I:=1"STEP"1"UNTIL"3"DO""BEGIN"OUTPUT(7,"("/,18B")") ;
        "FOR"J:=1"STEP"1"UNTIL"3"DO"OUTPUT(7,"("9B-ZD.7D")",CP[I,J])
        "END"I; OUTPUT(7,"("/")");

110**  DP[1]:=-P[2]/(2*P[1]*P[1]); DP[2]:=P[2]/2; DP[3]:=0;
      FUPA("("ALPHA")",1+P[2]/(2*P[1]),DP) ;
      DP[1]:=1/80; DP[2]:=0; FUPA("("I1+I2")",P[1]/80,DP);
      G:=2*P[1]/P[2]; G:=G*G*P[3]/80; DP[1]:=2*G/P[1]; DP[2]:=-2*G/P[2];
      DP[3]:=G/P[3]; FUPA("("I1*D ")",G,DP)"END""END" AUSLEG2 ;:
            "EOP"
```

SCHMELZPUNKTE UND KNIGHT-SHIFTEN VON IN-PB

KOEFFIZIENTEN DER APPROXIMATIONSPARABEL VON S

A 0 = [illegible] +- 0.000012
A 1 = 0.000030 +- 0.000005
A 2 = -0.000181 +- 0.000049

KOEFFIZIENTEN DER APPROXIMATIONSPARABEL VON TM

TM0 = 597.872000 +- 4.182217
TM1 = -291.233333 +- 19.229201
TM2 = 119.266667 +- 17.119678

C	D*	T*	FEHLER
1.0	0.319031	1316	1.011928
0.7	0.352102	1417	1.009868
0.5	0.395900	1537	1.007326
0.3	0.469400	1712	1.003965
0.2	0.524651	1826	1.002215
0.1	0.600128	1963	1.000736

KOEFFIZIENTEN DER APPROXIMATIONSPARABEL VON D*

D*0 = 0.659309 +- 0.012072
D*1 = -0.719066 +- 0.055504
D*2 = 0.382310 +- 0.049415

KOEFFIZIENTEN DER APPROXIMATIONSPARABEL VON T*

T*0 = 2094.383901 +- 10.074076
T*1 =-1455.448567 +- 46.319071
T*2 = 680.221134 +- 41.237678

ANPASSUNG DER RELAXATIONSRATEN VON IN-PB
AN AO*T*S*S*K+(P1+P2*CB)*F(D)+P3*CA*CB/D

SIGMA FUER F(D) = D' 0.0 : 0.1536
SIGMA FUER F(D) = D'-0.5 : 0.3626
SIGMA FUER F(D) = D'-1.0 : 0.6116

BEDINGUNG	P1	P2	P3	SIGMA
WERTE MIT C=1	2.105223			.1257
P1=CONST		2.140048	.034538	.1507
----------	2.113470	2.134079	.034002	.1536
+(P3*CB/2)**2/P2	2.119513	1.763678	.041724	.1578
FEHLER	+.057280	+.075448	+.007767	

CA	T	S	RM	RQC	RQI	DR
1.00	436	7.767	3.747	2.120	0.000	-0.099
	468	8.039	4.022	2.120	0.000	-0.103
	491	8.265	4.217	2.120	0.000	-0.054
	515	8.515	4.434	2.120	0.000	-0.039
	540	7.627	4.641	2.120	0.000	-0.133
	563	7.128	4.836	2.120	0.000	0.170
	585	7.305	5.027	2.120	0.000	0.156
0.70	466	7.968	3.838	2.682	0.521	-0.052
	491	7.112	4.044	2.682	0.442	-0.055
	516	7.283	4.250	2.682	0.384	-0.032
	541	7.364	4.455	2.682	0.339	-0.113
	566	7.610	4.661	2.682	0.304	-0.037
	591	7.820	4.867	2.682	0.275	0.056
0.50	496	7.413	3.952	3.093	0.584	-0.216
	522	8.091	4.159	3.093	0.497	0.341
	548	8.071	4.366	3.093	0.433	0.179
	574	8.143	4.573	3.093	0.383	0.094
	600	8.525	4.780	3.093	0.344	0.309
0.30	536	7.788	4.115	3.534	0.455	-0.315
	556	8.278	4.269	3.534	0.404	0.071
	576	8.292	4.422	3.534	0.364	-0.028
	596	8.368	4.576	3.534	0.331	-0.072
0.20	561	8.271	4.221	3.765	0.329	-0.045
	579	8.432	4.357	3.765	0.298	0.012
	597	8.525	4.492	3.765	0.271	-0.004
0.10	581	8.224	4.280	4.004	0.183	-0.244
	592	8.636	4.361	4.004	0.172	0.098
	603	8.757	4.442	4.004	0.163	0.148

KOVARIANZMATRIX

0.0032809	-0.0012590	-0.0002383
-0.0012590	0.0056924	-0.0002913
-0.0002383	-0.0002913	0.0000603

ALPHA = 1.4161 +- 0.0706
I1+I2 = 0.7411 +- 0.0200
I1*D = 0.0843 +- 0.0193

SCHMELZPUNKTE UND KNIGHT-SHIFTEN VON BI-PB

KOEFFIZIENTEN DER APPROXIMATIONSPARABEL VON S

S 0 = 0.012000 +- 0.000052
S 1 = 0.000110 +- 0.000237
S 2 = 0.001625 +- 0.000211

KOEFFIZIENTEN DER APPROXIMATIONSPARABEL VON TM

TM0 = 589.325455 +- 4.347470
TM1 = -728.196970 +- 19.989004
TM2 = 620.212121 +- 17.796128

C	D*	T*	FEHLER
1.0	0.394714	1534	1.007390
0.7	0.275058	1167	1.014395
0.5	0.272083	1156	1.014527
0.3	0.319934	1319	1.011872
0.2	0.374790	1481	1.008509
0.1	0.472608	1719	1.003846

KOEFFIZIENTEN DER APPROXIMATIONSPARABEL VON D*

D*0 = 0.550020 +- 0.015751
D*1 = -0.983848 +- 0.072422
D*2 = 0.831831 +- 0.064477

KOEFFIZIENTEN DER APPROXIMATIONSPARABEL VON T*

T*0 = 1963.306760 +- 17.985389
T*1 =-2829.895402 +- 82.694085
T*2 = 2404.006411 +- 73.622202

ANPASSUNG DER RELAXATIONSRATEN VON BI-PB
AN AO*T*S*S*K+(P1+P2*CB)*F(D)+P3*CA*CB/D

SIGMA FUER F(D) = D' 0.0 : 2.1451
SIGMA FUER F(D) = D'-0.5 : 2.6459
SIGMA FUER F(D) = D'-1.0 : 3.2982

BEDINGUNG	P1	P2	P3	SIGMA
WERTE MIT C=1	8.806341			.2782
P1=CONST		-4.851997	.740060	2.1825
----------	9.859388	-5.898695	.689416	2.1451
+(P3*CB/2)**2/??	9.839112	-6.752180	.678059	2.1742
FEHLER	+.893420	+2.013964	+.109265	

CA	T	R	RM	ROC	ROI	DR
1.00	525	17.798	7.286	9.839	0.000	-1.327
	555	16.129	7.702	9.839	0.000	-1.412
	585	16.639	8.118	9.839	0.000	-1.318
	615	17.007	8.535	9.839	0.000	-1.367
	645	18.091	8.951	9.839	0.000	-0.739
0.70	415	20.080	5.059	7.918	8.531	-1.427
	450	19.646	5.486	7.918	6.816	-0.573
	485	19.048	5.912	7.918	5.675	-0.457
	520	19.157	6.339	7.918	4.861	0.039
	555	26.110	6.766	7.918	4.252	7.175
	595	24.631	7.253	7.918	3.719	5.741
0.50	595	17.271	6.797	6.753	4.395	-0.673
	555	19.802	6.340	6.753	5.020	1.690
	520	18.939	5.940	6.753	5.733	0.514
	485	18.587	5.540	6.753	6.682	-0.388
	450	19.841	5.140	6.753	8.008	-0.060
	415	21.097	4.740	6.753	9.990	-0.386
0.30	425	19.802	4.637	5.680	10.057	-0.572
	460	17.361	5.019	5.680	7.756	-1.094
	495	17.422	5.401	5.680	6.312	0.028
	530	18.975	5.783	5.680	5.321	2.191
	565	17.301	6.165	5.680	4.599	0.856
	600	17.857	6.547	5.680	4.050	1.580
0.20	490	13.717	5.266	5.179	5.913	-2.640
	520	13.228	5.588	5.179	4.943	-2.483
	545	13.405	5.857	5.179	4.349	-1.980
	570	13.699	6.126	5.179	3.882	-1.488
	600	12.804	6.448	5.179	3.439	-2.262
0.10	520	14.409	5.533	4.700	3.535	0.641
	550	13.495	5.853	4.700	2.925	0.017
	575	15.361	6.119	4.700	2.557	1.985
	600	13.280	6.385	4.700	2.272	-0.076

KOVARIANZMATRIX

0.7990931	-0.8948515	-0.0393529
-0.8948515	4.0560522	-0.1080835
-0.0393529	-0.1080835	0.0119389

ALPHA = 0.6559 +- 6.8149
I1+I2 = 3.6961 +- 0.3358
I1*D = 2.1634 +- 0.9407

ANPASSUNG DER RELAXATIONSRATEN VON IN-SN
AN AO*T*S*S*K+(P1+P2*CB)*F(D)+P3*CA*CB/D

SIGMA FUER F(D) = D' 0.0 : 0.0805
SIGMA FUER F(D) = D'-0.5 : 0.3620
SIGMA FUER F(D) = D'-1.0 : 0.7100

BEDINGUNG	P1	P2	P3	SIGMA
WERTE MIT C=1	2.072755			.0557
P1=CONST		.296969	.027322	.0802
----------	2.099232	.273683	.026213	.0805
+(P3*CB/2)**2/P2	2.099791	.264929	.026332	.0806
FEHLER	+.030329	+.044895	+.002757	

CA	T	R	RM	RQC	RQI	DR
.00	415	5.656	3.573	2.100	0.000	-0.016
	430	5.774	3.702	2.100	0.000	-0.028
	444	5.893	3.822	2.100	0.000	-0.029
	469	6.090	4.037	2.100	0.000	-0.047
	507	6.357	4.365	2.100	0.000	-0.107
	536	6.780	4.614	2.100	0.000	0.066
.70	378	5.984	3.466	2.180	0.432	-0.093
	394	6.112	3.612	2.180	0.376	-0.055
	425	6.382	3.896	2.180	0.300	0.005
	454	6.680	4.162	2.180	0.252	0.086
	491	6.998	4.502	2.180	0.210	0.107
	528	7.435	4.841	2.180	0.180	0.235
.50	378	6.349	3.583	2.234	0.521	0.011
	401	6.443	3.801	2.234	0.428	-0.019
	430	6.640	4.076	2.234	0.349	-0.019
	460	6.901	4.360	2.234	0.293	0.014

ANPASSUNG DER RELAXATIONSRATEN VON BI-SN
AN AO*T*S*S*K+(P1+P2*CB)*F(D)+P3*CA*CB/D

SIGMA FUER F(D) = D' 0.0 : 0.8357
SIGMA FUER F(D) = D'-0.5 : 1.9122
SIGMA FUER F(D) = D'-1.0 : 3.3575

BEDINGUNG	P1	P2	P3	SIGMA
WERTE MIT C=1	8.621705			.2791
P1=CONST		.991078	.085208	.8282
----------	8.821722	.805536	.075801	.8357
+(P3*CB/2)**2/P2	8.824802	.783433	.076128	.8359
FEHLER	+.327463	+.477259	+.032057	

CA	T	R	RM	RQC	RQI	DR
.00	525	14.798	7.272	8.825	0.000	-0.299
	555	16.129	7.687	8.825	0.000	-0.383
	585	16.639	8.108	8.825	0.000	-0.289
	615	17.007	8.514	8.825	0.000	-0.336
	645	16.051	8.934	8.825	0.000	0.292
.70	462	15.773	5.628	9.061	0.994	0.090
	486	14.748	6.039	9.061	0.797	-0.150
	515	15.674	6.412	9.061	0.676	-0.476
	545	16.026	6.785	9.061	0.587	-0.408
	562	17.483	7.035	9.061	0.539	0.847
	590	17.730	7.346	9.061	0.490	0.833
	600	17.953	7.471	9.061	0.472	0.949
.50	425	13.291	4.946	9.221	1.271	-0.148
	456	14.881	5.295	9.221	1.025	-0.660
	485	15.615	5.645	9.221	0.858	-0.709